This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

WIDENER LIBRARY
HX GQ7P

Digitized by Google

Sci 1285.218

Harvard College Library
Transferred
FROM
Chemical Laboratory

SCIENCE CENTER LIBRARY

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND DREIZEHNTER BAND.

LEIPZIG, 1872.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Digitized by Google

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

HERMANN KOLBE.

BAND 5.

LEIPZIG, 1872.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Digitized by Google

Sci 1285.218

HARVARD COLLEGE LIBRARY
TRANSFERRED FROM
CHEMICAL LABORATORY

DEC 2 1930

Digitized by Google

INHALT
des fünften Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes Heft.

(9. Februar.)

	Seite
Peter Griess: Ueber Uramidodinitrophenylsäure und einige Abkömmlinge derselben	1
F. W. Krecke: Ueber die Beziehungen der Drehungsfähigkeiten organischer Körper	6
H. Kolbe: Ein unbefangenes französisches Urtheil	23
C. Friedel und R. D. Silva: Ueber die Einwirkung des Chlors auf Isopropylchlorür	27
E. Grimeaux: Derivate des Tolylenchlorids	32
Dr. Ernst Schmidt: Ueber die Einwirkung von flüssigem Phosgen auf einige Amide	35

Zweites Heft.

(23. Februar.)

	Seite
Dr. Ernst Schmidt: Ueber die Einwirkung von flüssigem Phosgen auf einige Amide (Schluss.)	49
R. Hermann: Untersuchungen über die Verbindungen des Tantals	66
H. Kolbe: Ueber Schoesing's Methode der Trennung von Kali und Natron	93
Dr. E. Paternò: Einwirkung des Chlorbromphosphors auf Chloral	96

Digitized by Google

Drittes und viertes Heft.

(22. März.)

Seite

Paternò: Einwirkung des Chlorbromphosphors auf Chloral (Schluss.) ... 97
Derselbe: Ueber zwei neue Chlorbromkohlenstoffe ... 99
Prof. R. Maly: Künstliche Umwandlung von Bilirubin in Harnfarbstoff ... 202
F. W. Krecke: Zersetzungserscheinungen beim Manganchlorür ... 105
L. Troost u. P. Hautefeuille: Ueber die Einwirkung der Wärme auf die Siliciumoxychloride ... 109
Franz von Kobell: Ueber den Montebrasit (Amblygonit) von Montebras ... 112
Dr. Clemens Winkler: Die Stellung der modernen Chemie zur metallurgischen Praxis ... 116
Dr. Ernst von Meyer: Ueber die in Steinkohlen eingeschlossenen Gase ... 144
Dr. Heinrich Fresenius: Ueber das Corallin ... 184

Fünftes Heft

(5. April.)

Seite

Dr. Heinrich Fresenius: Ueber das Corallin (Schluss). 193
Dr. Carl Aeby: Ueber die städtischen Grundwasser ... 206
H. Ritthausen: Verbindungen der Proteïnstoffe mit Kupferoxyd ... 215
H. Kolbe: Haltung der Pariser Akademie der Wissenschaften ... 225
Peter Griess: Ueber einige Derivate d. Uramidobenzoësäure 227

Sechstes Heft.

(19. April.)

Seite

Peter Griess: Ueber einige Derivate der Uramidobenzoësäure (Schluss.) ... 241
Derselbe: Ueber zwei neue isomere Sulfosäuren der Amidobenzoësäure ... 244
Julius Thomsen: Ueber die Zersetzung der löslichen Schwefelmetalle durch Wasser ... 247
Derselbe: Das Phänomen der Affinität nach Multiplen gemeinschaftlicher Constanten ... 248
H. Fleck: Ueber hygienisch-chemische Untersuchungsmethoden ... 263
Benno Franz: Die specifischen Gewichte einiger wässrigen Lösungen ... 275

Digitized by Google

Siebentes Heft.

(10. Mai.)

Seite

Benno Franz: Die specifischen Gewichte einiger wässrigen Lösungen (Schluss) 289
Dr. Carl Aeby: Ueber die Constitution des phosphorsauren Kalkes der Knochen..... 308
Dr. E. Fleischer: Ueber die Hülfsmittel, welche es ermöglichen, die Wildenstein'sche Schwefelsäure-Bestimmungsmethode sehr allgemein anzuwenden..... 312
W. Stein: Ueber Restfarben..... 328
A. Leist: Ueber Einwirkung des Ammoniaks auf chlorchromsaures Kali 332

Achtes Heft.

(17. Mai.)

Seite

A. Leist: Ueber Einwirkung des Ammoniaks auf chlorchromsaures Kali (Schluss) 337
W. Dittmar: Ueber die Reduction der Glutansäure durch Jodwasserstoff 338
H. Ritthausen: Ueber das Drehungsvermögen von Glutan- und Aepfelsänre..... 354
Dr. R. Pott: Oxydationsversuche mit übermangansaurem Kali auf Conglutin aus Lupinen 355
Sidney A. Norton: Weitere Mittheilungen über das neue Platinchlorid..... 365
Dr. E. Drechsel: Ueber einige Reactionen der Pyroschwefelsäure..... 367
Peter Griess: Ueber Amidodracylsäure und Carboxamidodracylsäure..... 369
G. Hüfner: Untersuchungen über „ungeformte Fermente" und ihre Wirkungen..... 372

Neuntes Heft.

(7. Juni.)

Seite

G. Hüfner: Untersuchungen über ungeformte Fermente und ihre Wirkungen (Schluss)..... 385
Th. Petersen: Fünffach gewässertes Natriummetasilicat 397
August Frenzel: Mineralogisches..... 401
Dr. E. von Meyer: Ueber die in einigen englischen Steinkohlen eingeschlossenen Gase..... 407
Derselbe: Nachtrag zu den früheren Versuchen über Zwickauer Kohlen..... 416
H. Kolbe: Ueber Nitrocarbol (vorl. Mittheilung)..... 427

Digitized by Google

Zehntes Heft.

(12. Juli.)

Seite

O. Loew: Einige neue Derivate des Albumins..... 433
Dr. E. Fleischer: Ueber den Wassergehalt des krystallisirten schwefelsauren Eisenoxydul-Ammons..... 437
Dr. K. J. Bayer: Angebliche Zersetzungserscheinungen des Manganchlorürs..... 443
Dr. August Freund: Ueber Darstellung von Propionsäure aus Milchsäure..... 446
Peter Griess: Ueber eine neue Reihe organischer Säuren 453
Ad. Wurtz: Ueber einen Aldehyd-Alkokol..... 457
H. Kolbe: Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung... 465
H. Laspeyres: Ueber die chemische Zusammensetzung des Maxit 470
F. Salomon: Ueber Kohlenoxysulfid..... 476

Digitized by Google

Den Mitarbeitern an diesem Journal muss es selbstverständlich frei stehen, in ihren Abhandlungen diejenigen chemischen Symbole und Atomgewichte zu gebrauchen, welche jeder für die richtigen hält. Um aber nicht jedesmal besonders notiren zu müssen, welche Bedeutung die in den Abhandlungen vorkommenden Symbole haben, empfiehlt die Redaction den Mitarbeitern zum vorzugsweisen Gebrauch die in nachstehender Liste verzeichneten Atomgewichte und Symbole. Es wird dann nur denjenigen Abhandlungen, worin jene Symbole für andere Atomgewichte gewählt sind, und wo in dieser Tabelle nicht enthaltene Symbole vorkommen, über die Bedeutung derselben eine Erklärung beizufügen sein.

Aluminium	Al = 27,4
Aluminiumchlorid	$AlCl_3$
Antimon	Sb = 122
Arsen	As = 75
Barium	Ba = 68,5 Ba = 137,0
Bariumchlorid	BaCl BaCl
Beryllium	Be = 9,2
Berylliumchlorid	$BeCl_2$
Blei	Pb = 207
Bleichlorid	$PbCl_2$
Bor	B = 11
Borchlorid	BCl_3
Brom	Br = 80
Cadmium	Cd = 112
Cadmiumchlorid	$CdCl_2$
Calcium	Ca = 20 Ca = 40
Chlorcalcium	CaCl $CaCl_2$
Cerium	Ce = 92
Ceroxydul	CeO
Chlor	Cl = 35,5
Chrom	Cr = 52,2
Chromchlorid	$CrCl_3$
Didym	Di = 95
Didymoxyd	DiO
Eisen	Fe = 56
Eisenchlorür	$FeCl_2$
Eisenchlorid	$FeCl_3$
Fluor	F = 19 F = 38
Fluorwasserstoff	HF
Kaliumfluorhydrat	KFH
Gold	Au = 197
Goldchlorid	$AuCl_3$
Indium	In = 113,4
Indiumoxyd	In_2O_3
Jod	J = 127
Iridium	Ir = 198
Iridiumchlorid	$IrCl_4$

Digitized by Google

Kalium	K = 39	**Schwefel**	S = 32
Kobalt	Co = 60	**Selen**	Se = 79
Kobaltchlorür	$CoCl_2$	**Silber**	Ag = 108
Kohlenstoff	C = 12	**Silicium**	Si = 28
Kupfer	Cu = 63,4	Siliciumchlorid	$SiCl_4$
Kupferchlorid	$CuCl_2$	**Stickstoff**	N = 14
Lanthan	La = 92	**Strontium**	Sr = 44 Sr = 88
Lanthanoxyd	LaO	Chlorstrontium	SrCl $SrCl_2$
Lithium	Li = 7	**Tantal**	Ta = 182
Magnesium	Mg = 24	Tantalchlorid	$TaCl_5$
Chlormagnesium	$MgCl_2$	**Tellur**	Te = 128
Mangan	Mn = 55	**Thallium**	Tl = 204
Manganchlorür	$MnCl_2$	Thalliumchlorür	TlCl
Molybdän	Mo = 96	**Titan**	Ti = 50
Molybdänchlorid	$MoCl_5$	Titanchlorid	$TiCl_4$
Natrium	Na = 23	**Uran**	U = 120
Nickel	Ni = 58	Uranoxychlorid	(UO)Cl
Nickelchlorür	$NiCl_2$	**Vanadium**	V = 51,3
Niobium	Nb = 114,2	Vanadinsäure	V_2O_5
Niobchlorid	$NbCl_3$	**Wasserstoff**	H = 1
Osmium	Os = 200	**Wismuth**	Bi = 210
Osmiumchlorid	$OsCl_4$	Wismuthoxyd	Bi_2O_3
Palladium	Pd = 106	**Wolfram**	W = 184
Palladiumchlorid	$PdCl_4$	Wolframsäure	WO_3
Phosphor	P = 31	**Yttrium**	Y = 61,6
Platin	Pt = 197,4	Yttriumoxyd	YO
Platinchlorid	$PtCl_4$	**Zink**	Zn = 65
Quecksilber	Hg = 200	Chlorzink	$ZnCl_2$
Quecksilberchlorid	$HgCl_2$	**Zinn**	Sn = 118
Rhodium	Rh = 104	Zinnchlorid	$SnCl_4$
Rhodiumchlorid	$RhCl_3$	**Zirconium**	Zr = 89,6
Rubidium	Rb = 85,4	Zirconerde	ZrO
Ruthenium	Ru = 104		
Rutheniumchlorid	$RuCl_2$		
Sauerstoff	O = 16		

In diesem Journal kommen dieselben Abkürzungen der Citate zur Anwendung, welche im Jahresbericht für Chemie schon seit langer Zeit im Gebrauch sind. Für die am häufigsten citirten Journale gelten demnach folgende Bezeichnungen:

Ann. Chem. Pharm.	bedeutet	Annalen der Chemie und Pharmacie.
Ann. ch. phys.	=	Annales de Chimie et de Physique.
Ann. min.	=	Annales de mines.

Digitized by Google

Arch. néerland.	bedeutet	Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles.
Arch. Pharm.	=	Archiv der Pharmacie von Bley und Ludwig.
Ber. Berl. chem. Ges.	=	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin.
Ber. Russ. chem. Ges.	=	Berichte der Russischen chemischen Gesellschaft zu Petersburg.
Berl. Akad. Ber.	=	Monatsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin.
Bull. soc. chim.	=	Bulletin de la société chimique de Paris.
Chem. Centr.	=	Chemisches Centralblatt von Arendt.
Chem. News.	=	Chemical News.
Chem. Soc. J.	=	The Journal of the Chemical Society of London.
Compt. rend.	=	Comptes rendus des séances de l'académie des sciences. — Paris.
Dingl. pol. J.	=	Dingler's polytechnisches Journal.
Chem. Jahresber.	=	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie etc., begründet von Liebig und Kopp.
Jahrb. Min.	=	Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie von Leonhard und Geinitz.
Inst.	=	L'Institut; section mathematiques, physiques et naturelles.
J. pharm.	=	Journal de pharmacie et de chimie.
Dies. Journ.	=	Journal für praktische Chemie.
Lond. R. Soc. Proc.	=	Proceedings of the Royal Society of London.
Monit. scientif.	=	Le Moniteur scientifique; Journal des sciences pures et appliquées.
N. Arch. ph. nat.	=	Archives des sciences physiques et naturelles; nouvelle période; Genève.
N. Jahrb. Pharm.	=	Neues Jahrbuch für Pharmacie und verwandte Fächer von Vorwerk.
N. Rep. Pharm.	=	Neues Repertorium für Pharmacie von Buchner.
Petersb. Akad. Bull.	=	Bulletin de l'académie des sciences de St. Pétersbourg.
Phil. Mag.	=	The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of science.
Pogg. Ann.	=	Annalen der Physik und Chemie von Poggendorff.

Digitized by Google

Russ. Zeitschr. Pharm.	bedeutet	Pharmaceutische Zeitschrift für Russland, von H. Casselmann.
Scheik. Bidrag.	=	Scheikundige Bidragen uit het Laboratorium van het Athenaeum illustre te Amsterdam; von Gunning.
Sill. Am. J.	=	The American Journal of Science and Arts, by Silliman and Dana.
Wien. Akad. Ber.	=	Sitzungsberichte der mathematisch naturwissenschaftlichen Klasse der Akademie der Wissenschaften zu Wien.
Wien. Anz.	=	Anzeiger der Wiener Akademie der Wissenschaften; mathematisch naturwissenschaftl. Klasse.
Zeitschr. anal. Chem.	=	Zeitschrift für analytische Chemie; von Fresenius.
Zeitschr. Chem.	=	Zeitschrift für Chemie von Beilstein, Fittig und Hübner.

Eine eingeklammerte Zahl hinter einer der obigen Abkürzungen bedeutet die Reihe oder Folge, welcher die citirte Bandzahl angehört. So bedeutet: Ann. ch. phys. [3] **40**, der vierzigste Band der dritten Reihe der Annales de chimie et de physique. Wie hier soll in diesem Journal überall die Bandzahl (mit Weglassung von Bd., Vol. oder Tome) mit fetter Schrift gedruckt werden. Die dahinter stehenden Zahlen gewöhnlicher Schrift bezeichnen die Seitenzahlen.

D. Red.

Digitized by Google

Ueber Uramidodinitrophenylsäure und einige Abkömmlinge derselben;

von

Peter Griess.

Schon vor längerer Zeit habe ich kurz angegeben[1]), dass durch Einwirkung von schmelzendem Harnstoff auf Pikraminsäure (Amidodinitrophenylsäure = $C_6H_3(NH_2)(NO_2)_2O$) eine neue Säure gebildet werde. Ich habe dieselbe seitdem genauer untersucht und erlaube mir, die erhaltenen Resultate hier kurz zusammenzustellen.

Man erhält diese Säure, indem man in zum gelinden Schmelzen erhitzten Harnstoff eine diesem ungefähr gleiche Menge Pikraminsäure, unter fleissigem Umrühren, einträgt. Es tritt dabei, unter Ammoniakentwicklung, alsbald eine heftige Reaction ein, worauf bald Alles zu einer braunen, bröcklichen Masse erstarrt. Wird letztere in verdünntem wässrigem Ammoniak aufgelöst, und die Lösung dann mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich die neue Säure im unreinen Zustande als eine schmutzig gelbe krystallinische Masse ab. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, unter Zusatz von Thierkohle wird sie leicht rein erhalten. Ihre Zusammensetzung wurde der Formel $C_7H_6N_4O_6 = C_6H_3\left(\begin{matrix}CO\\H_3\end{matrix}\right\}N_2\Big)'(NO_2)_2O$ entsprechend

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1869, S. 48.

Digitized by Google

gefunden, wonach sich ihre Bildung durch folgende Gleichung ausdrücken lässt:

$$\underbrace{C_6H_5N_3O_5}_{\text{Pikraminsäure}} + \underbrace{COH_4N_2}_{\text{Harnstoff}} = \underbrace{C_7H_6N_4O_6}_{\text{Neue Säure}} + \underbrace{H_3N}_{\text{Ammoniak.}}$$

Ich nenne diese neue Säure Uramidodinitrophenylsäure. Folgendes sind. ihre wichtigsten Eigenschaften: Sie ist in kochendem Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten fast vollständig wieder aus in hellgelben, langen, schmalen Blättchen. In kochendem Alkohol ist sie ziemlich leicht löslich, und die daraus sich abscheidenden Krystalle haben eine mehr nadelförmige Gestalt. Beim gelinden Erhitzen schmilzt sie zu einem gelblichen Oele, ohne dabei eine weitere Veränderung zu erleiden; in höherer Temperatur aber zersetzt sie sich unter schwacher Verpuffung. Mit Basen verbindet sie sich zu meist schwer löslichen und in der Regel gut krystallisirenden Salzen. Ihr Bariumsalz, bei 135° getrocknet, ist nach der Formel $(C_7H_5N_4O_6)_2Ba$ zusammengesetzt, und wird beim allmählichen Erkalten seiner heissen wässrigen Lösung in blutrothen Nadeln abgeschieden. Das Silbersalz besitzt die Formel $C_7H_5N_4O_6, Ag$ und bildet einen rothgelben amorphen Niederschlag.

Amidouramidonitrophenylsäure

$$C_7H_8N_4O_4 = C_6H_3(NH_2)\left(\begin{matrix}CO\\H_3\end{matrix}\right\}N_2\Big)'(NO_2)O.$$

Die Darstellung dieser Säure geschieht, indem man die im Vorhergehenden beschriebene Uramidodinitrophenylsäure in der Wärme mit überschüssigem Schwefelammonium behandelt. Scheidet sich beim nachherigen Erkalten der entstandenen blutrothen Lösung nichts mehr von dem schwer löslichen Ammoniaksalz der letztern Säure aus, so ist die Reduction als beendet anzusehen. Die Abscheidung der neuen Säure geschieht wie folgt: Man versetzt die blutrothe ammoniakalische Lösung nach und nach, und unter möglichster Vermeidung von Erwärmung so lange mit concentrirter Salzsäure, bis durch einen weitern

Digitized by Google

Zusatz der letztern nichts mehr ausgefällt wird. Der entstandene, aus salzsaurer Amidouramidonitrophenylsäure und Schwefel bestehende Niederschlag wird darauf von der Mutterlauge befreit und dann mehrmals mit heissem, jedoch nicht kochendem Wasser ausgezogen. Wird nun die vom Schwefel abfiltrirte Lösung so lange mit Ammoniakflüssigkeit versetzt, bis der anfänglich entstandene Niederschlag wieder gelöst ist, darauf wiederum filtrirt und das Filtrat dann mit Essigsäure vermischt, so scheidet sich, besonders nach einigem Stehen, die neue Säure als ein aus rothbraunen Nadeln bestehender Niederschlag fast vollständig ab. Sie ist in heissem Wasser, wie auch in heissem Alkohol, nur schwer auflöslich, von Aether wird sie noch weniger leicht aufgenommen. Beim Erhitzen auf dem Platinblech zersetzt sie sich unter schwacher Verpuffung. Ihre Bildung findet nach folgender Gleichung statt:

$$\underbrace{C_7H_6N_4O_6}_{\text{Uramidodinitrophenylsäure}} + 3\,H_2S = \underbrace{C_7H_8N_4O_4}_{\text{Amidouramidonitrophenylsäure.}} + 2\,H_2O + 3\,S.$$

Die Amidouramidonitrophenylsäure besitzt die Eigenschaft, sowohl mit Basen als auch mit Säuren in Verbindung treten zu können. Ihre Verbindungen mit Säuren sind besonders durch ihre leichte Umsetzungsfähigkeit ausgezeichnet, indem sie sich beim Kochen ihrer wässrigen Lösungen alsbald unter Ammoniakentwicklung und Bildung einer neuen, nachher zu beschreibenden Säure zersetzen. Viel beständiger sind ihre Verbindungen mit Basen, welche sich selbst bei Stunden langem Kochen mit Wasser nur wenig verändern.

Salzsäureverbindung: $C_7H_8N_4O_4$, HCl.

Man erhält dieselbe in schmutzig weissen, schmalen glänzenden Blättchen, wenn man die freie Säure in lauwarmer, sehr verdünnter Salzsäure löst und zur Lösung dann starke Salzsäure fügt. In säurefreiem Wasser ist sie schon in der Kälte leicht löslich.

Digitized by Google

Bariumverbindung.

Im lufttrockenem Zustande ist dieselbe nach der Formel $(C_7H_7N_4O_4)_2$, Ba + $3^1/_2H_2O$ zusammengesetzt. Man erhält dieselbe beim Vermischen einer concentrirten heissen ammoniakalischen Lösung der Amidouramidonitrophenylsäure mit Chlorbarium, in stahlblauen, glänzenden, nadelförmigen Krystallen, welche ziemlich leicht in heissem und sehr schwer in kaltem Wasser löslich sind.

Amidocarboxamidonitrophenylsäure

$C_7H_5N_3O_2 = C_6H_3(NH_2)((CO)N))(NO_2)O.$

Mit diesem Namen bezeichne ich die Säure, welche entsteht, wenn man die salzsaure Auflösung der zuvor beschriebenen Amidouramidonitrophenylsäure ungefähr eine Viertelstunde lang zum Kochen erhitzt. Lässt man sie hernach erkalten, so erstarrt die Lösung, im Falle sie nicht allzusehr verdünnt ist, zu einem gelben Krystallbrei. Die gebildete neue Säure ist selbst in heissem Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus in goldgelben Nadeln. In Alkohol ist sie viel leichter löslich als in Wasser, von Aether aber wird sie ebenfalls nur sehr wenig aufgenommen. Beim Erhitzen auf dem Platinblech zersetzt sie sich unter schwacher Verpuffung. Ihre Bildung lässt sich durch folgende Gleichung versinnlichen:

$$\underbrace{C_7H_8N_4O_4}_{\text{Amidouramido-nitrophenylsäure}} = \underbrace{C_7H_5N_3O_4}_{\text{Amidocarboxamido-nitrophenylsäure}} + \underbrace{NH_3}_{\text{Ammoniak.}}$$

Auch die Amidocarboxamidonitrophenylsäure besitzt noch die Fähigkeit, sich sowohl mit Säuren als auch mit Basen verbinden zu können, allein ihre basischen Eigenschaften sind nur sehr schwach ausgeprägt, was sich daraus ergiebt, dass ihre Verbindungen mit Säuren schon durch kaltes Wasser sofort in ihre Bestandtheile zerlegt werden.

Salzsäure-Verbindung: $C_7H_5N_3O_4, HCl + H_2O$.

Sie entsteht, wenn man die freie Säure in kochender, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnter Salzsäure

Digitized by Google

auflöst, worauf sie sich beim Erkalten der Lösung in zarten weissen, glänzenden Blättchen abscheidet. Beim Erhitzen auf 110° verliert dieselbe nicht nur ihr Krystallwasser, sondern auch ihre Salzsäure vollständig und es hinterbleibt freie Amidocarboxamidonitrophenylsäure.

Bariumsalz: $(C_7H_4N_3O_4)_2Ba$.

Es scheidet sich in gelben, schwer löslichen Nadeln ab, wenn man die ammoniakalische Lösung der Säure mit Chlorbarium versetzt. Es enthält Krystallwasser, welches sich nur mit der grössten Schwierigkeit vollkommen austreiben lässt.

Diamidocarboxamidophenylsäure

$$C_7H_7N_3O_2 = C_7H_3(NH_2)_2\big((CO)N\big)O.$$

Diese Verbindung entsteht, wenn man die Amidocarboxamidonitrophenylsäure in bekannter Weise mit Zinn und Salzsäure reducirt. Man erhält dieselbe so zunächst als ein in weissen Nadeln anschiessendes, sehr schwer lösliches Zinndoppelsalz, aus welchem sich durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff das salzsaure Salz derselben, welches ebenfalls, namentlich in salzsäurehaltigem Wasser, sehr schwer löslich ist, darstellen lässt. Löst man letzteres in kochendem Wasser und versetzt man darauf die Lösung mit Ammoniak, so scheidet sich die Diamidocarboxamidophenylsäure beim Erkalten in graugefärbten Nadeln ab. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle erhält man dieselben rein zur Analyse. Uebrigens gelingt es kaum, die Verbindung vollkommen farblos zu erhalten, da sich dieselbe, im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt, sehr leicht unter Bildung eines braunen Körpers oxydirt. Ihre Löslichkeit, selbst in kochendem Wasser, ist nur sehr gering und noch weniger leicht wird sie von Alkohol und Aether aufgenommen. Ihre Lösungen zeigen keine Reaction auf Pflanzenfarben. Mit Mineralsäuren verbindet sich diese neue Verbindung zu Salzen, in welchen sie die Rolle einer

Digitized by Google

einsäurigen Base spielt. Auch von Kalilauge und Barytwasser wird sie gelöst, allein schon durch Kohlensäure wird sie aus diesen Lösungen wieder gefällt.

Salzsäure-Diamidocarboxamidophenylsäure:
$C_7H_7N_3O_2$, HCl.

Dieses auf die oben erwähnte Weise erhaltene Salz krystallisirt in weissen Blättchen, welche sich im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt, wie die freie Verbindung, rasch braun färben.

Ueber die Beziehungen der Drehungsfähigkeiten organischer Körper;

von

F. W. Krecke.

(Auszug.)[1])

Da in neuerer Zeit das Streben der organischen Chemie dahin geht, zu ermitteln, wie die Atome im Molekül einer Verbindung gruppirt sind, so hat auch die Circumpolarisation eine erhöhte Bedeutung gewonnen, denn es giebt fast keinen Zweig der Wissenschaft, welcher geeigneter wäre, den Chemiker bei den Untersuchungen über die Structur zu leiten. Bei den organischen Körpern hat das Vermögen, die Polarisationsebene abzulenken, in der That seinen Sitz in den Molekülen der organischen Substanz,

[1]) Die vom Verfasser unter obigem Titel in den Archives Néerlandaises **6**, (1871) veröffentlichte sehr sorgfältige und ausführliche Monographie ist so umfangreich, dass hier nur das Wichtigste daraus mitgetheilt werden kann. (D. Red.)

Digitized by Google

es lehrt uns die feinsten Veränderungen des Moleküls unter dem Einflusse chemischer und physikalischer Kräfte kennen und liefert dem Chemiker ein Maass, mit Hülfe dessen er diese Veränderungen in Zahlen ausdrücken kann.

Wenn trotzdem die Circumpolarisation bis jetzt nur einen sehr geringen Einfluss auf die Fortschritte der Chemie ausgeübt hat, so ist der Grund davon unschwer einzusehen. Gerade weil sie im Stande ist, die geringsten Veränderungen des organischen Moleküls zu enthüllen, so haben sich die Gesetze, denen sie unterworfen ist, ziemlich complicirt erwiesen, und es ist nur in sehr unvollkommener Weise gelungen, die ermittelten Thatsachen unter einander in Beziehung zu setzen und auf allgemeine Regeln zurück zu führen.

In letzterer Zeit hat E. Mulder[1]) allerdings gezeigt, dass wirklich Beziehungen zwischen den Drehungsfähigkeiten einer grossen Anzahl von organischen Körpern existiren, aber bis jetzt hat noch Niemand eine allgemeine Methode angegeben, welche dazu geführt hätte, Uebereinstimmung in die Masse von Thatsachen zu bringen, welche in Bezug auf die Circumpolarisation bekannt sind.

Die folgenden Entwickelungen könnten vielleicht dazu beitragen, einiges Licht auf eine Beziehung zwischen diesen Thatsachen zu werfen und die Gesetze kennen zu lehren, welchen die Circumpolarisation gehorcht.

Man unterscheidet drei Klassen von Körpern mit Circumpolarisationsvermögen:

1) Körper, deren Drehungsvermögen von der Gruppirung der Moleküle abhängt.

Dieselben besitzen nur im krystallisirten Zustande das Drehungsvermögen, verlieren es aber, sobald man die Art der Gruppirung ihrer Moleküle ändert. Es gehören hierher fast nur krystallisirte unorganische Substanzen, ausserdem noch essigsaures Uran und essigsaures Natron.

2) Körper, deren Drehungsvermögen von der Einwir-

[1]) Scheikundige Aanteekeningen 2, 1 und Zeitschr. f. Chem. 1868 S. 58.

Digitized by Google

kung abhängt, welche jedes einzelne Molekül auf die Polarisationsebene ausübt.

Dieselben besitzen das Drehungsvermögen auch im geschmolzenen Zustande oder in Lösungen. Diese Klasse von Körpern umfasst ausschliesslich Kohlenstoffverbindungen, die in chemischer Beziehung allerdings noch bedeutende Unterschiede darbieten; es gehören dahin:

a) Kohlehydrate (Glukose, Rohrzucker, Dextrin etc.),
b) Glukoside (Salicin, Populin, Amygdalin etc.),
c) Kohlenwasserstoffe und ähnliche Körper (Terpentinöl, Citronenöl, Kampher etc.),
d) Säuren (Weinsäure, Aepfelsäure etc.),
e) Alkohole (Amylalkohol),
f) Alkaloide (Chinin, Cinchonin, Strychnin etc.),
g) Gallenbestandtheile (Cholesterin, Cholalsäure etc.),
h) Eiweissähnliche Körper.

3) Körper, bei denen die beiden vorerwähnten Gründe der Circumpolarisation zusammenwirken.

Von dieser dritten Klasse kennt man nur ein Beispiel, das schwefelsaure Strychnin, welches nach Descloizeaux[1]) in krystallisirtem Zustande ein 24—25 Mal grösseres Drehungsvermögen zeigt als in Lösung, wenn in beiden Fällen auf dem von den Lichtstrahlen durchlaufenen Weg sich dieselbe Zahl von Molekülen befindet.

Die vier Sätze für die Polarisation fester Körper, welche Biot durch das Studium des Quarzes ermittelt hat, sind in der folgenden nur wenig veränderten Form auch auf die organischen Körper (die 2. Gruppe) anwendbar:

1) Die durch eine Flüssigkeit hervorgebrachte Drehung der Polarisationsebene ist der Länge des Weges proportional, welchen die Lichtstrahlen in der Flüssigkeit durchlaufen.

2) Wenn ein mit Drehungsvermögen begabter Körper mit inactiven Substanzen gemischt ist, welche auf ihn

[1]) Compt. rend. 44, 909.

Digitized by Google

keine chemische Einwirkung ausüben, so ist die Drehung der Menge des ersteren Körpers proportional.

3) Wenn man verschiedene Flüssigkeitsschichten in den Weg der Lichtstrahlen bringt, so ist die hervorgebrachte Gesammtdrehung gleich der algebraischen Summe der durch jede Flüssigkeit allein bewirkten Drehungen.

4) Der Drehungswinkel ist für die verschiedenen einfachen Strahlen ungefähr gleich dem umgekehrten Quadrate der Wellenlänge.

Mit Ausnahme der Weinsäure (auf welche wir später zurückkommen werden) gehorchen alle Körper der zweiten Klasse diesen Gesetzen.

Zur Vergleichung der durch die verschiedenen Körper dieser Abtheilung hervorgebrachten Drehungen hat Biot eine neue Grösse eingeführt, welche er molekulares oder specifisches Drehungsvermögen nennt. Da nach dem ersten der oben erwähnten Gesetze die Drehung proportional ist dem von den Lichtstrahlen in der activen Substanz durchlaufenen Weg, so muss man, um die Substanzen unter einander vergleichen zu können, für alle dieselbe Länge als Einheit annehmen; Biot hat hierfür das Decimeter gewählt.

Aus der Hypothese, dass die Fähigkeit, die Polarisationsebene abzulenken, den Molekülen der Materie innewohnt, ergeben sich folgende Schlüsse:

Ist eine active Flüssigkeit in einer Röhre von einem Decimeter Länge eingeschlossen, so wird sich eine bestimmte Anzahl von Molekülen auf dem Wege der Lichtstrahlen befinden. Verdünnt man nun die Flüssigkeit durch Zuführung von Wärme und setzt man voraus, dass die Seitenwände der Röhre nicht im Stande wären sich auszudehnen, während ihre Länge zunehmen könnte, so müsste die Länge der Flüssigkeitsschicht im umgekehrten Verhältniss zur Dichte der Flüssigkeit wachsen. Giebt man ausserdem zu, dass die Temperaturerhöhung die Ablenkung der Polarisationsebene durchaus nicht verändern soll, welche jedes einzelne Molekül bewirkt, so wird die Gesammtdrehung constant bleiben, da im zweiten Falle

Digitized by Google

die Zahl der auf dem Wege der Lichtstrahlen befindlichen Theilchen dieselbe ist wie unter den ursprünglichen Verhältnissen. Auf die Längeneinheit (1 Decimeter) bezogen wird aber die Drehung im zweiten Falle jedenfalls viel kleiner sein als im ersten, obgleich man von der Voraussetzung ausgegangen ist, dass das individuelle Drehungsvermögen der Moleküle unverändert geblieben ist.

Um diese Schwierigkeit zu beseitigen, muss man also im Nenner des Bruches, welcher das specifische Drehungsvermögen ausdrückt, einen Factor einführen, der die Dichtigkeit der Flüssigkeit angiebt. Hierdurch wird das specifische Drehungsvermögen auf eine ideale in Bezug auf die Einheit gleiche Dichtigkeit zurückgeführt.

Um das specifische Drehungsvermögen einer Flüssigkeit zu berechnen, braucht man also folgende drei Daten:

1) Die Drehung, welche die Polarisation erlitten hat, $= \rho$;
2) Die Dichtigkeit der Flüssigkeit, $= \delta$;
3) Die Länge des Rohres, in welchem die Flüssigkeit enthalten ist, ausgedrückt in Decimetern, $= l$.

Das specifische Drehungsvermögen $[\rho]$ wird dann dargestellt durch die Gleichung:

$$(1) \qquad [\rho] = \frac{\rho}{\delta \cdot l}$$

In den Fällen dagegen, wo man es mit der Auflösung eines activen Körpers (z. B. Rohrzucker) in einer inactiven Flüsssigkeit (z. B. Wasser) zu thun hat, muss man noch einem vierten Factor Rechnung tragen.

Nach dem zweiten Biot'schen Gegensatz ist die Drehung proportional der im Wasser aufgelösten Menge des Zuckers.

Die Concentration der Flüssigkeit, $= c$, sei ausgedrückt durch die Gleichung:

$$c = \frac{P}{P + E}$$

wo P die Menge des Zuckers und E die des Wassers ausdrückt.

Digitized by Google

Um nun alle Lösungen auf gleiche Concentration zurückzuführen, betrachtet Biot eine ideelle Lösung, in der $c = 1$. Dies setzt natürlich voraus $P = P + E$ und folglich $E = 0$.

Man nimmt also an, dass diese Lösung nur aus wirksamer Substanz bestehe, das Lösungsmittel ist dann eliminirt.

Um eine beliebige Lösung auf diese Einheit zurückzuführen, genügt es c als Factor in den Nenner des Bruches einzuführen, welcher das specifische Drehungsvermögen ausdrückt.

Die Gleichung (1) geht dann über in:

$$[\rho] = \frac{\rho\,(P + E)}{P \,.\, \delta \,.\, l}$$

oder

$$(2) \qquad [\rho] = \frac{\rho}{\delta \,.\, l \,.\, c}$$

Diese Grösse hat Biot mit Unrecht „molekulares Drehungsvermögen" genannt. Schon Wilhelmy[1]) hat darauf aufmerksam gemacht. In der That ist die Anzahl der in der Volumeinheit enthaltenen Moleküle nicht dieselbe für alle Körper, sondern sie ist proportional $\frac{1}{m}$, wenn m das Molekulargewicht der activen Substanz ausdrückt. Will man also Zahlen erhalten, welche für alle Körper dasselbe Multiplum der durch ein Molekül hervorgebrachten Drehung sind, so muss man das specifische Drehungsvermögen durch die Zahl $\frac{1}{m}$ der Moleküle dividiren oder, anders ausgedrückt, mit m multipliciren.

Da das Molekulargewicht der meisten organischen Körper durch ziemlich grosse Zahlen ausgedrückt wird, so würde das auf diese Weise berechnete molekulare Drehungsvermögen meistens durch eine sehr hohe Zahl dargestellt werden, während andererseits die Bestimmungen meist mit

[1]) Pogg. Ann. 81, 527.

Digitized by Google

ziemlich beträchtlichen Beobachtungsfehlern behaftet sind. Wenn es sich daher blos um die gegenseitigen Beziehungen handelt, so ist es besser, das so erhaltene Produkt durch 100 zu dividiren, d. h. den Millimeter als Längeneinheit anzunehmen. Das molekulare Drehungsvermögen [m] wird dann ausgedrückt durch die Formel:

$$[m] = \frac{[\rho] \cdot m}{100}$$

oder

$$(3) \qquad [m] = \frac{\rho \cdot m}{\delta \cdot l \cdot c \cdot 100}$$

In dieser Abhandlung ist der Ausdruck „specifisches Drehungsvermögen" in der Bedeutung gebraucht, welche ihm Biot gab.

Wilhelmy (l. c.) dagegen hält es, um zum selben Ziele zu gelangen, für besser, die verschiedenen Substanzen in Quantitäten, welche ihrem Molekulargewicht proportional sind, in gleichen Mengen des Lösungsmittels aufzulösen; er bezeichnet das molekulare Drehungsvermögen des Rohrzuckers mit der Zahl 100.

Diese Bestimmungsmethode hat jedoch zwei Unannehmlichkeiten:

1) Man muss alle bis jetzt über die Circumpolarisation gemachten Beobachtungen verwerfen und sie von Neuem mit Lösungen von dem vorgeschriebenen Concentrationsgrade wiederholen und

2) widersetzt sich die Löslichkeit vieler Körper dem Verfahren nach dieser Methode, so dass man doch seine Zuflucht zu anderen Concentrationsgraden nehmen muss.

Aus diesen Gründen hat Wilhelmy's Methode keine Anhänger gefunden.

Die von Mulder (l. c.) eingeschlagene Methode scheint mir den Vorzug zu verdienen.

Um die Beziehungen hervorzuheben, welche zwischen dem Drehungsvermögen der verschiedenen Körper vorhanden sind, berechnet Mulder diese Grösse nach ein und derselben Formel und prüft dann die Beziehungen, welche sich aus

Digitized by Google

den so erhaltenen Zahlen ergeben. Auf diesem Wege hat er das Gesetz der Multiplen aufgestellt, jedoch hat er leider versäumt, es mit der nöthigen Schärfe auszusprechen.

Meine eigenen Untersuchungen haben mich dazu geführt, zwei Gesetze zu erkennen, welchen das molekulare Drehungsvermögen der verschiedenen kohlenstoffhaltigen Verbindungen gehorcht. Diese Gesetze lauten wie folgt:

I.

Wenn ein optisch activer Körper mit einem optisch inactiven eine Verbindung eingeht, oder wenn er durch chemische Agentien modificirt wird, so bleibt das molekulare Drehungsvermögen entweder unverändert oder es wird derartig modificirt, dass das molekulare Drehungsvermögen des neuen Körpers ein einfaches Multiplum von dem der Muttersubstanz ist.

II.

Isomere Körper besitzen molekulare Drehungsvermögen, welche Multipla einer und derselben Zahl sind.

Man kann diese beiden Gesetze unter dem Namen: Gesetze der einfachen Beziehungen zusammenfassen.

Den Beweis für dieselben werden wir in den folgenden Zusammenstellungen bei den einzelnen Körperklassen finden:

I. Kohlehydrate.

a) Glucose und verwandte Körper.

		$[m]$ = [1]		
Dextrose	(frische Lösung)	+ 190,8°	: 4	= 47,7°
„	(alte Lösung)	+ 96,3	: 2	= 48,1
Levulose	(t = 15°)	— 190,8	: — 4	= 47,7
„	(t = 90°)	— 95,4	: — 2	= 47,7
Galactose	(frische Lösung)	+ 251,3	: 5	= 50,2
„	(alte Lösung)	+ 149,8	: 3	= 49,9
Maltose		+ 286,2	: 6	= 47,7

Man erhält einen mittleren Werth für den gemeinschaftlichen Faktor, wenn man die Summe der Drehungsvermögen

[1]) $[m]$ ist berechnet aus den besten älteren und neueren Bestim-

Digitized by Google

durch die Summe der zweiten Faktoren dividirt, nämlich:

$$\frac{1260{,}6^0}{26} = 48{,}5^0.$$

Mit Hülfe dieses Faktors erhält man folgende Resultate:

	$[m]$ =			berechnet	gefunden	Differenz
Dextrose (frische Lösung)	$= 48{,}5^0$	×	4	$+194{,}0^0$	$+190{,}8^0$	$+3{,}2^0$
„ (alte Lösung)	$= 48{,}5$	×	2	$+97{,}0$	$+96{,}3$	$+0{,}7$
Levulose ($t = 15^0$)	$= 48{,}5$	×	-4	$-194{,}0$	$-190{,}8$	$-3{,}2$
„ ($t = 90^0$)	$= 48{,}5$	×	-2	$-97{,}0$	$-95{,}4$	$-1{,}6$
Galactose (frische Lösung)	$= 48{,}5$	×	5	$+242{,}5$	$+251{,}3$	$-8{,}8$
„ (alte Lösung)	$= 48{,}5$	×	3	$+145{,}5$	$+149{,}8$	$-4{,}3$
Maltose	$= 48{,}5$	×	6	$+291{,}5$	$+286{,}2$	$+4{,}8$

Die grösste Abweichung zwischen dem berechneten und gefundenen Werth (bei der Galactose in frischer Lösung) steigt auf $8{,}8^0$ oder etwas über 3 p.C., es ist dies eine Differenz, welche man unbedenklich auf Rechnung der Beobachtungsfehler setzen darf.

b) Saccharoïde.

	$[m]$ =			
Lactose (frische Lösung) . . .	$+ 323{,}5^0$	:	13	$= 24{,}9^0$
„ (alte Lösung)	$+ 202{,}8$	:	8	$= 25{,}3$
Saccharose	$+ 252{,}4$	:	10	$= 25{,}2$
Melezitose	$+ 321{,}8$	:	13	$= 24{,}7$
Melitose	$+ 348{,}8$	:	14	$= 24{,}9$
Parasaccharose	$+ 369{,}4$	:	15	$= 24{,}6$
Mycose (Trehalose)	$+ 752{,}4$	:	30	$= 25{,}0$

Die erhaltenen Quotienten stimmen sehr gut überein. Der mittlere Werth des gemeinschaftlichen Faktors ist gleich

$$\frac{\Sigma\,[m]}{\Sigma \text{ fact. diff.}} = \frac{2571{,}1^0}{103} = 24{,}96^0.$$

Dieser Faktor stimmt befriedigend mit den gefundenen Werthen überein, denn

---

mungen, die von Krecke mit grosser Sorgfalt zusammengetragen und theilweise selbst ausgeführt sind. In der Originalabhandlung geht diesen Zusammenstellungen noch eine chemische Charakteristik der betreffenden Körperklassen sowie manchmal auch eine Discussion der von verschiedenen Beobachtern für denselben Körper gefundenen Zahlenwerthe für die Circumpolarisation voraus; bezüglich alles dessen muss bei dem beschränkten Raume dieses Journales auf die Originalabhandlung verwiesen werden. (D. Red.)

Digitized by Google

	[m] =			berechn.	gef.	Differenz
Lactose (frische Lösung) . .	= 24,96°	×	13	= 324,5°	323,5°	+ 1,0°
„ (alte Lösung) . . .	= 24,96	×	8	= 199,7	202,8	— 3,1
Saccharose	= 24,96	×	10	= 249,6	252,4	+ 2,8
Melezitose	= 24,96	×	13	= 324,5	321,8	— 2,7
Melitose	= 24,96	×	14	= 349,4	348,8	— 0,6
Parasaccharose	= 24,96	×	15	= 374,4	369,4	+ 5,0
Mycose (Trehalose)	= 24,96	×	30	= 748,8	752,4	+ 3,6

Die Beziehung zwischen dieser Gruppe und der ersten wird klar durch den Faktor 24,96° der ungefähr die Hälfte von dem für die glycoseartigen Körper gefundenen (48,5°) beträgt.

c) Nicht gährungsfähige Zuckerarten.

	[m] =		
Pinit	+ 96,1°	:	7 = 13,7°
Eucalyn	+117,0	:	9 = 13,0
Sorbin	— 84,4	:	— 6 = 14,1
Quercit	+ 54,9	:	4 = 13,7
Isodulcit	+ 13,6	:	1 = 13,6

Der mittlere Werth des gemeinsamen Factors ist gleich:

$$\frac{\Sigma\,[m]}{\Sigma\ \text{fact. diff.}} = \frac{366{,}0^{\circ}}{27} = 13{,}6^{\circ}.$$

mit Hülfe desselben erhält man folgende Resultate:

	[m] =				berechn.	gef.	Differenz
Pinit	= 13,6°	×	+ 7	=	+ 95,2°	+ 96,1°	— 0,9°
Eucalyn	= 13,6	×	+ 9	=	+122,4	+117,0	+ 5,2
Sorbin	= 13,6	×	— 6	=	— 81,6	— 84,4	— 2,8
Quercit	= 13,6	×	+ 4	=	+ 54,4	+ 54,9	— 0,5
Isodulcit	= 13,6	×	+ 1	=	+ 13,6	+ 13,6	0,0

Das Gesetz der einfachen Beziehungen bewahrheitet sich also auch bei den nicht gährungsfähigen Zuckerarten. Die Drehungsvermögen der beiden isomeren Körper dieser Gruppen, des Eucalyns und des Sorbins, stehen unter einander in dem Verhältniss + 3 : — 2.

d) Andere Kohlehydrate.

Auch diese Körper fügen sich dem Gesetz der einfachen Beziehungen, wie die folgende Tabelle zeigt:

	[m] =		
Fécule[1]), löslich	+ 341,8°	:	12 = 28,5°
Glycogen	+ 332,1	:	12 = 27,7

[1]) Diese Substanz ist nicht, wie man anfangs vermuthete, ein Amylumartiger Körper, sondern er enthält Stickstoff und ist den Albuminkörpern

Digitized by Google

	[m] =			
Dextrin	+ 224,7	:	8	= 28,1
„ aus Cellulose	— 134,0	:	— 5	= 26,8
„ (nach Béchamp) . .	+ 279,1	:	10	= 27,9
Inulin	— 54,1	:	— 2	= 27,0
Inuloïd	— 55,9	:	— 2	= 27,9
Arabin	— 58,2	:	— 2	= 29,1

Der Mittelwerth für den gemeinsamen Factor ist:

$$\frac{\Sigma\,[m]}{\Sigma\text{ fact. diff.}} = \frac{1489{,}0^0}{53} = 28{,}1^0,$$

eine Zahl, welche zu folgenden Resultaten führt:

	[m] =				berechn.		gef.	Differenz
Fécule, löslich	28,1⁰	×	12	=	+ 337,2⁰	+	341,8⁰	— 4,6⁰
Glycogen	28,1	×	12	=	+ 337,2	+	332,1	+ 5,1
Dextrin	28,1	×	8	=	+ 224,8	+	224,7	+ 0,1
„ aus Cellulose . .	28,1	×	— 5	=	— 140,5	—	134,0	— 6,5
„ (nach Béchamp)	28,1	×	10	=	+ 281,0	+	279,1	+ 1,9
Inulin	28,1	×	— 2	=	— 56,2	—	54,1	— 2,1
Inuloïd	28,1	×	— 2	=	— 56,2	—	55,9	— 0,3
Arabin	28,1	×	— 2	=	— 56,2	—	58,3	— 2,1

II. Glucoside.

Name der Substanz	Formel	Molekulargewicht = m	specifisches Drehungsvermögen = [ϱ];	molekulares Drehungsvermögen = [m];
Salicin	$C_{13}H_{18}O_7$	286	— 72,6⁰	— 207,6⁰
Phlorizin	$C_{21}H_{24}O_{10}$	436	— 51,3	— 223,6
Populin	$C_{20}H_{22}O_3$	390	— 53,2	— 207,6
Amygdalin	$C_{20}H_{27}NO_{11} + 3H_2O$	511	— 35,51	— 181,1
Amygdalinsäure	$C_{20}H_{26}O_{12}$	462	— 40,32	— 186,2

III. Kohlenwasserstoffe und Campherarten.

a) Kohlenwasserstoffe.

Name der Substanz	Formel	Molekulargewicht = m	specifisches Drehungsvermögen = [ϱ];	molekulares Drehungsvermögen = [m];
Terpentin	$C_{10}H_{16}$	136	— 42,3⁰	— 57,5⁰
Australen	$C_{10}H_{16}$	136	+ 21,5	+ 29,2
Austrapyrolen	$C_{10}H_{16}$	136	— 13,0	— 17,7
Austracamphen	$C_{10}H_{16}$	136	+ 22,0	+ 29,9
Terecamphen	$C_{10}H_{16}$	136	— 63,0	— 82,7

ähnlich, gehört also nicht hierher; siehe Kolbe's Lehrbuch der organ. Chemie 3, 2. Abth., bearb. v. Fehling S. 12. (D. Red.)

Digitized by Google

b) Verbindungen derselben mit HCl.

Name der Substanz	Formel	Molekulargewicht = m	specifisches Drehungsvermögen = $[\varrho]_j$	molekulares Drehungsvermögen = $[m]_j$
Terpentin	$C_{10}H_{16}HCl$	172,5	$-32{,}2^0$	$-55{,}5^0$
Australen	$C_{10}H_{16}HCl$	172,5	$-11{,}7$	$-20{,}2$
Austrapyrolen	$C_{10}H_{16}HCl$	172,5	$-14{,}6$	$-25{,}2$
Austracamphen	$C_{10}H_{16}HCl$	172,5	$-5{,}0$	$-8{,}6$
Terecamphen	$C_{10}H_{16}HCl$	172,5	$+32{,}0$	$-55{,}2$

d) Campherarten.

Name der Substanz	Formel	Molekulargewicht = m	specifisches Drehungsvermögen = $[\varrho]_j$	molekulares Drehungsvermögen = $[m]_j$
Laurineencampher	$C_{10}H_{16}O$	152	$+47{,}4^0$	$+71{,}0^0$
Borneocampher	$C_{10}H_{18}O$	154	$+33{,}4$	$+54{,}1$
Derselbe aus gewöhnl. Campher dargest.	$C_{10}H_{18}O$	154	$+44{,}9$	$+68{,}1$
Patchoulicampher[1])	$C_{15}H_{28}O$	224	$-237{,}0$	$-520{,}9$
Menthencampher[1])	$C_{10}H_{20}O$	156	$-109{,}0$	$-170{,}0$

Derivate des Camphers.

Name der Substanz	Formel	Molekulargewicht = m	spec. Drehungsverm. = $[\varrho]_j$	mol. Drehungsverm. = $[m]_j$
Aethylcampher	$C_{10}H_{15}(C_2H_5)O$	180	$+61{,}0$	$+109{,}8$
Acetylcampher	$C_{10}H_{15}(C_2H_3O)O$	194	$+7{,}0$	$+13{,}6$
Camphersäure	$C_{10}H_{16}O_4$	200	$+38{,}9$	$+77{,}8$
Methylcamphersäure	$C_{10}H_{15}(CH_3)O_4$	214	$+51{,}4$	$+109{,}9$
Camphersaur. Natron	$C_{10}H_{14}Na_2O_4$	244	$+19{,}3$	$+47{,}1$

IV. Säuren.[2])

V. Alkohole.

Der einzige optisch wirksame Alkohol ist der Amylalkohol $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O$, der von Pasteur[3]) studirt worden ist. Dieser Körper, welcher sich bei der Fabrikation des gewöhnlichen Alkohols in grosser Menge bildet, dreht immer links,

[1]) Descloizeaux, Pogg. Ann. 1870 S. 300.

[2]) Ueber die Säuren giebt Krecke keine Zusammenstellung, aber ausführliche Details, bezüglich deren auf die Originalabhandlung verwiesen werden muss. (D. Red.)

[3]) Compt. rend. **41**, 296 und **42**, 1259.

Digitized by Google

aber der Drehungswerth ist selten constant, und zwar hängt er ab von der Natur des Körpers, durch dessen Gährung dieser Alkohol entstanden ist. Pasteur hat gefunden, dass der gewöhnliche Amylalkohol ein Gemenge zweier isomerer Alkohole darstellt, von denen der eine optisch activ, der andere optisch inactiv ist; leider hat er die active Modification nicht in reinem Zustande erhalten können, so dass das Drehungsvermögen des Amylalkohols nicht bekannt ist.

VI. Alkaloïde.

a. Chinaalkaloïde.

Die folgende Tabelle zeigt, dass die Chinaalkaloïde dem Gesetz der einfachen Beziehungen gehorchen:

	$[m]$ =
Chinin	$-458^0 : -20 = 22{,}9^0$
schwefelsaures Chinin	$-1802 : -80 = 22{,}5$
essigsaures „	$-668 : -30 = 22{,}2$
salzsaures „	$-461 : -20 = 23{,}0$
Chinidin	$+623 : +28 = 22{,}3$
Cinchonin	$+733 : +32 = 22{,}9$
schwefelsaures Cinchonin	$+1161 : +50 = 23{,}2$
salpetersaures „	$+621 : +28 = 22{,}2$
salzsaures „	$+581 : +25 = 23{,}2$
Cinchonidin	$-447 : -20 = 22{,}3$

Der Mittelwerth des gemeinsamen Faktors ist gleich:

$$\frac{\Sigma\,[m]}{\Sigma\ \text{fact. diff.}} = \frac{7555^0}{333} = 22{,}7^0.$$

Dieser Faktor führt zu folgenden Resultaten:

	$[m]$ =				berechn.	gef.	Differenz.
Chinin	$22{,}7^0$	×	-20	=	-454^0	-458^0	$+4^0$
schwefelsaures Chinin	22,7	×	−80	=	−1816	−1802	−14
essigsaures „	22,7	×	−30	=	−681	−668	−13
salzsaures „	22,7	×	−20	=	−454	−461	+7
Chinidin	22,7	×	28	=	+636	+623	+13
Cinchonin	22,7	×	32	=	+726	+733	−7
schwefelsaures Cinchonin	22,7	×	50	=	+1135	+1161	−26
salpetersaures „	22,7	×	28	=	+636	+621	+15
salzsaures „	22,7	×	25	=	+567	+581	−14
Cinchonidin	22,7	×	−20	=	−454	−447	−7

Digitized by Google

Die berechneten und die gefundenen Werthe für das molekulare Drehungsvermögen weichen ziemlich merklich von einander ab, viel mehr als bei den Zuckerarten. Der Grund dieser Abweichung ist wahrscheinlich in dem Umstande zu suchen, dass alle Bestimmungen mit rothem Lichte gemacht wurden, welches man dadurch erhielt, dass man das Licht der Sonne oder einer Lampe durch rothes Glas gehen liess, ein Verfahren, welches durchaus kein monochromatisches Licht liefert.

b. Strychnosalkaloïde.

Strychnin und Brucin zeigen beide eine nahe Beziehung zu den Chinaalkaloiden; es ist nämlich für Strychnin

$$(C_{21}H_{22}N_2O_2)\,[\varrho]_r = -132^0 \text{ also } [m]_r = -441^0,$$

für Brucin

$$(C_{23}H_{26}N_2O_4)\,[\varrho]_r = -61 \text{ und } [m]_r = -240^0$$

Das molekulare Drehungsvermögen des Strychnins ist also gleich dem des Chinins, während das des Brucins halb so gross ist.

c. Opiumalkaloïde.

	Formel	Molecular-gewicht $= m$	specifisches Drehungsvermögen $= [\varrho]_r$	moleculares Drehungsvermögen $= [m]_r$
Morphin	$C_{17}H_{19}NO_3$	285	-88^0	-251^0
Narcotin	$C_{22}H_{23}NO_7$	413	-130	-547
Codeïn	$C_{18}H_{21}NO_3$	299	-118	-352
Narceïn	$C_{23}H_{29}NO_9$	463	$-5,1$	$-23,6$

Das Gesetz der einfachen Beziehungen ist auf diese Körper anwendbar, denn man hat:

	$[m] =$
Morphin . .	$-251^0 : -11 = 22,8^0$
Narcotin . .	$-547 : -24 = 22,8$
Codeïn . .	$-352 : -16 = 22,0$
Narceïn . .	$-23,6 : -1 = 23,6$

Der gemeinschaftliche Faktor hat einen mittleren Werth von $\frac{1174^0}{52} = 22,6^0$, also gleich dem der übrigen Alkaloide. Er liefert folgende Resultate:

Digitized by Google

	$[m]$ =		berechn.	gef.	Differenz.
Morphin . .	22,6° ×	− 11 =	− 249°	− 251°	+ 2°
Narcotin . .	22,6 ×	− 24 =	− 542	− 547	+ 5
Codeïn . . .	22,6 ×	− 16 =	− 362	− 352	− 10
Narceïn . .	22,6 ×	− 1 =	− 22,6	− 23,6	+ 1

Die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Werthen ist, wie man sieht, befriedigend.

VII. Gallenbestandtheile.

Man hat nach den Bestimmungen von F. Hoppe[1])

	Formel	Molecular-gewicht $= m$	specifisches Drehungsvermögen $= [\varrho]_j$	moleculares Drehungsvermögen $= [m]_j$
Cholesterin . . .	$C_{26}H_{44}O$	372	− 34,0°	− 126,5°
Choloïdinsäure . .	$C_{24}H_{38}O_4$	390	+ 38,8	+ 151,3
Cholalsäure . . .	$C_{24}H_{40}O_5$	408	+ 27,7	+ 113,0
Taurocholsäure . .	$C_{26}H_{45}NSO_7$	515	+ 25,3	+ 130,3
Glykocholsäure . .	$C_{26}H_{43}NO_6$	465	+ 29,9	+ 139,0
Hyoglykocholsäure .	$C_{27}H_{43}NO_5$	461	+ 2,0	+ 9,2
Hyocholoïdinsäure .	$C_{27}H_{43}NS_2O_6$	543	+ 23,6	+ 128,1

VIII. Eiweissartige Körper.

Die chemische Constitution der eiweissartigen Körper ist unbekannt und man kann daher für dieselben das molekulare Drehungsvermögen nicht berechnen, folglich auch keine Beziehungen desselben auffinden. Sie drehen sämmtlich die Polarisationsebene nach links.

Aus dem Vorhergehenden folgt, dass das Gesetz der einfachen Beziehungen die ganze Circumpolarisation beherrscht, es wird deshalb nicht unnütz sein, eine Erklärung dieses Gesetzes zu geben.

Die Entdeckung der Traubensäure hat uns einen Körper kennen gelehrt, der selbst optisch inactiv aus der

---

[1]) Archiv f. pathol. Anat. 15, 126.

Digitized by Google

Vereinigung eines Moleküls Rechtsweinsäure und eines Moleküls Linksweinsäure besteht. Man kann sich ebenso Körper denken, welche aus einer ungleichen Anzahl von Molekülen Rechts- und Linksweinsäure bestehen. Diese werden natürlich einen Einfluss auf das polarisirte Licht ausüben, aber einen geringeren, als jeder der beiden Componenten. Man denke sich z. B. einen Körper, bestehend aus 5 Molekülen Rechts- und einem Moleküle Linksweinsäure; dann wird die Wirkung eines rechtsdrehenden Moleküls durch die des einen linksdrehenden aufgehoben werden und von den 6 Molekülen werden nur 4 Moleküle der rechtsdrehenden Säure ihren Einfluss auf das polarisirte Licht äussern können. Das Drehungsvermögen dieser Verbindung wird also nur $^2/_3$ von dem der Rechtsweinsäure betragen. Ein Körper mit 4 Molekülen Rechts- und 2 Mol. Linksweinsäure würde nur $^1/_3$ des Drehungsvermögens der Rechtsweinsäure zeigen.

Will man diese Theorie auch auf andere Fälle anwenden, so hat man nur in jeder Körpergruppe, welche einen gemeinsamen Faktor besitzt, denjenigen zu wählen, der am meisten rechts dreht und ihm einen anderen entgegenzusetzen, welcher mit gleicher Stärke links dreht; durch die Vereinigung einer verschiedenen Anzahl von Molekülen der beiden wird man dann alle anderen construiren können.

Es würde zu weit führen, diese Theorie hier auf alle Körpergruppen anzuwenden, welche Drehungsvermögen besitzen; wir beschränken uns darauf, die glucoseartigen Körper als Beispiel zu wählen. Wir haben oben gesehen, dass die Drehungsvermögen der Glieder dieser Gruppe sich zu einander verhalten wie

+ 4 Dextrose (frische Lösung)
+ 2 „ (alte Lösung)
− 4 Levulose ($t = 15^0$)
− 2 „ ($t = 90^0$)
+ 5 Galactose (frische Lösung)
+ 3 „ (alte Lösung)
+ 6 Maltose.

Digitized by Google

Nehmen wir nun ausser der rechtsdrehenden Maltose noch eine linksdrehende von gleichem Drehungsvermögen an und setzen wir ferner voraus, dass alle glucoseartigen Körper aus 12 Molekülen bestehen, so können wir sie darstellen als nach folgender Weise zusammengesetzt:

Dextrose (frische Lösung) . .	10	Mol.	+	Malt.	und	2	Mol.	—	Malt.
„ (alte Lösung) . . .	8	„	+	„	„	4	„	—	„
Levulose ($t = 15$)	2	„	+	„	„	10	„	—	„
„ ($t = 90$)	4	„	+	„	„	8	„	—	„
Galactose (frische Lösung) .	11	„	+	„	„	1	„	—	„
„ (alte Lösung) . .	9	„	+	„	„	3	„	—	„
Maltose	12	„	+	„	„	0	„	—	„

Obgleich die links drehende Maltose noch unbekannt ist und obgleich noch keine der anderen Glucosen bis jetzt in Links- und Rechtsmaltosen zerlegt worden ist, so ist doch, wie mir scheint, dies die einzige Erklärung des Gesetzes der einfachen Beziehungen, welche man nach dem jetzigen Stande der Wissenschaft zu geben vermag. Sie erhält ausserdem eine gewisse Stütze dadurch, dass die Maltose der einzige glucoseartige Körper ist, dessen Drehungsvermögen unabhängig ist von der Zeit, während welcher sie in Lösung ist.

Um sich von dem Unterschied des Drehungsvermögens frischer und alter Lösungen Rechenschaft zu geben, genügt es anzunehmen, dass ein oder mehrere positive Moleküle der frischen Lösung durch den Einfluss des Wassers in negative verwandelt werden. Auch fehlt es nicht an Beispielen für eine solche Umwandlung. Die Menge Wasser, in welcher die Weinsäure aufgelöst ist, übt einen beträchtlichen Einfluss auf das Drehungsvermögen und kann selbst die Ueberführung der rechtsdrehenden in die linksdrehende Säure bewirken.

Nimmt man die vorgeschlagene Erklärung an, so findet man, dass die Beziehung zwischen den positiven und negativen Molekülen bei den Körpern viel einfacher ist, wenn sie einige Zeit in Lösung sind als in frischer Lösung.

Digitized by Google

Die Beziehung wechselt folgendermaassen:

	frisch	alt
bei Dextrose . . .	5 : 1	2 : 1
„ Levulose . . .	5 : 1	2 : 1
„ Galactose . . .	11 : 1	3 : 1

Die Körper, bei welchen diese Beziehung complicirt ist, würden also in gelöstem Zustande keine dauernde Existenz besitzen.

Ein unbefangenes französisches Urtheil;

mitgetheilt

von

H. Kolbe.

In meinem Bd. 2, S. 173 dieses Journals veröffentlichten Aufsatze: „Ueber den Zustand der Chemie in Frankreich", habe ich gleich auf der ersten Seite gesagt, meine kühne Erwartung, dass Wurtz's Geschichte der chemischen Lehren seit Lavoisier bis auf unsere Tage, welche mit den Worten beginnt: „Die Chemie ist eine französische Wissenschaft, sie wurde von Lavoisier unsterblichen Andenkens gegründet" Widerspruch und eine Zurechtweisung aus der Mitte der französischen Chemiker selbst erfahren werde, sei nicht in Erfüllung gegangen, und deshalb übernähme ich es, jene Schrift zu kritisiren.

Ich hatte jene Worte bona fide niedergeschrieben, und ahnte nicht, dass schon anderthalb Jahre zuvor ein französischer Chemiker wenigstens über den Eingang der Wurtz'schen Schrift sehr bestimmt tadelnd sich ausgesprochen hatte. Erst vor wenigen Tagen habe ich davon Kenntniss erhalten und zwar durch anonyme Zusendung zweier Hefte des Moniteur scientifique Quesneville aus Paris, welches Journal mir bislang leider nicht zu Händen gekommen war.

Digitized by Google

In dem einen dieser beiden Hefte, nämlich Heft 359 und 360 vom 1. und 15. Decbr. 1871 Bd. 13, finde ich S. 914—918 eine fast wörtliche Uebersetzung meiner vorhin genannten Schrift „Ueber den Zustand der Chemie in Frankreich", und darin die Stelle, wo ich mein Bedauern ausspreche, dass aus Frankreich selbst keine Stimme sich gegen Wurtz erhoben habe, von Dr. Quesneville mit der Bemerkung (Note) begleitet, dass Hr. Alfred Naquet bereits zu Anfang des Jahres 1869 eine Kritik veröffentlicht habe, welche ich in dem zweiten der mir zugeschickten Hefte abgedruckt fand. Dieser von Naquet verfasste Aufsatz steht im Heft 291 des 12. Bandes des Moniteur scientifique vom 1. Februar 1869, S. 97; er ist überschrieben: *Dictionaire de chimie pure et appliquée*, par M. A. Wurtz.

Ich glaube dem unbekannten Uebersender meinen Dank am besten dadurch auszudrücken und meine auch, dass es die Leser dieses Journals interessiren wird, wenn ich jenes anderthalb Jahre vor dem Erscheinen meiner Schrift abgegebene Urtheil des Hrn. Alfred Naquet über Wurtz's Geschichte der chemischen Lehren im Auszuge und in Uebersetzung hier mittheile.

Herr Naquet lässt sich über die von Wurtz an die Spitze seiner Schrift gestellten Worte, wie folgt, aus:

„Herr Wurtz beginnt sein Buch[1]) mit den Worten: „Die Chemie ist eine französische Wissenschaft; sie wurde durch den unsterblichen Lavoisier begründet." Wozu diese Phrase? Ueberlasse man den Chauvinismus der Politik, von derem Gebiete ihn zu bannen auch die höchste Zeit sein dürfte, und hüte man sich, denselben in das Gebiet der Wissenschaft eindringen zu lassen! Die Wissenschaft hat kein Vaterland; sie ist wesentlich Eigenthum der Menschheit. Die Behauptung, die Chemie sei eine französische Wissenschaft, ist eben so unrichtig, als wenn man sagen wollte, die Physik sei eine italienische oder die Philologie sei eine deutsche Wissenschaft. Die Deutschen sind erregt über diese Phrase und man muss sagen, sie sind zu weit gegangen in ihrer Erregung, wenn sie darum Anstand nehmen, Herrn Wurtz zum Ehrenmitglied der Berliner chemischen Gesellschaft zu ernennen; aber sei dem, wie ihm wolle, die Phrase ist eine unglückliche."

[1]) Discours préliminaire etc.

Digitized by Google

„Herr Wurtz entgegnet freilich, er schreibe für die, welche (zwischen den Zeilen) lesen können, mit den Worten: „die Chemie ist eine französische Wissenschaft", wolle er sagen: „die Chemie ist französischen Ursprungs". Der Satz: „Sie wurde begründet durch den unsterblichen Lavoisier" bestätige das zur Genüge. Aber diese Erklärung genügt nicht. Der Begründer einer Wissenschaft, wenn es überhaupt einen giebt, macht dieselbe nicht fertig. Die Deutschen, die das Gesetz der Aequivalente gefunden, die Engländer, welche die atomistische Theorie aufgestellt, die Schweden, welche so viele Elemente entdeckt und zuerst mit Berzelius nach exakten Methoden die Atomgewichte der einfachen Körper bestimmt und die chemische Symbolik eingeführt haben: Alle haben ebensoviel, wenn nicht mehr, als Lavoisier für die Begründung der Chemie gethan. Wenn Lavoisier der erste gewesen wäre, anstatt der zehnte zu sein, so folgt daraus keineswegs, dass ihm eine bedeutendere Rolle zugefallen ist, als den hervorragenden Chemikern, die ihm folgten; man könnte mit demselben Recht die Chemie eine schwedische Wissenschaft nennen, weil Berzelius in Stockholm lebte, oder sie eine englische heissen, weil Davy und Dalton in London lebten."

„Aber ist es denn auch wahr, dass die Chemie mit Lavoisier beginnt? Ist er der ausschliessliche Begründer derselben? Und darf Herr Wurtz — ohne von Scheele und Priestley zu reden, deren Entdeckungen Lavoisier bei dem Aufbau seines Systems wesentlich unterstützt haben — Männer, wie Stahl, Lemery, seine Vorgänger, vernachlässigen, durch deren unermüdliche Arbeiten erst das Material angehäuft wurde, mit dem sich ein wahrhaft wissenschaftliches System aufbauen liess?"

„Die Phlogistontheorie", sagt Herr Wurtz, „gab nicht Rechenschaft von der Rolle, welche die Luft bei der Verbrennung spielt." Das ist richtig; aber kann man von einer Theorie verlangen, sie solle ihrer Zeit voraneilen, und hat dieselbe nicht Alles geleistet, was man nur von ihr erwarten konnte, indem sie während eines Jahrhunderts die Gelehrten geleitet und zur Förderung der Thatsachen beigetragen hat, die sie stürzen mussten? Wird man von Stahl's Phlogiston-Theorie sagen, sie sei metaphysisch, hypothetisch oder unwissenschaftlich? Aber das ist ja mit allen Theorieen der Fall, die man betrachten kann als Geistesproducte, welche die Erscheinungen zusammenfassen und bei Untersuchungen nützen. Lavoisier's dualistische Theorie der Salze und unsere atomistische Theorie sind ebenso hypothetisch, als die Stahl's; sie entsprechen nur einem vorgerückteren Zeitalter."

„Aber, sagt Herr Wurtz: „Lavoisier schuf die chemische Methode". Es ist wahr, dass er die Anwendung der Waage verallgemeinerte; dass er sie in die Wissenschaft eingeführt habe, ist falsch. Herr Wurtz widerlegt sich selbst, wenn er anerkennt, dass Jean Rey im

Digitized by Google

Jahr 1630 die Gewichtszunahme der Metalle beim Glühen an der Luft beobachtet habe, oder wenn er sagt, dass Robert Boyle, der erste wirkliche Chemiker etc., als ob man einer Wissenschaft angehören könnte, die erst später geschaffen wird, und Chemiker wäre, ehe die Chemie existirt."

„Nein, Lavoisier ist nicht der Begründer der Chemie; er ist einer der grossen Männer, die zur Entwicklung unserer Wissenschaft beigetragen haben, und das genügt um seinen Ruhm zu sichern; aber darum darf man aus der Chemie keine französische Wissenschaft machen."

„Indem Herr Wurtz, wie früher Dumas, die Chemie in Lavoisier personificirt, ist er in den alten Ideen hängen geblieben, er hat die modernen nicht begriffen. Wir wissen heutzutage, dass die Menschen als Individuen wenig gelten, dass bei jeder noch so grossen Entdeckung ihr Urheber weniger seinem Genie Dank schuldet, als den Thatsachen und Ideen, welche die vorhergehende Generation hinterlassen hat. Keiner kann behaupten, er habe die Chemie, den Dampf, die Elektricität entdeckt. Die Entdeckungen gehören der gesammten Menschheit an; wir wissen, dass höchstens einige Männer heller leuchteten, als Andere, oft nur in Folge des günstigen Umstandes, dass sie in einer Zeit lebten, wo der Boden, auf dem sie standen, wohl vorbereitet war. Unser Jahrhundert glaubt nicht mehr an von der Vorsehung begünstigte Männer oder Nationen, und es ist zu der Einsicht gelangt, dass kein Irrthum der Menschheit mehr geschadet hat, als dieser Glaube."

„Sagen wir also nicht mehr, die Chemie sei das Werk Lavoisier's, das Frankreichs! Sagen wir vielmehr, sie ist, wie alle Wissenschaften, das Werk der einander folgenden Generationen, welche die beobachteten Erscheinungen zusammengetragen haben und welche mit der Hülfe einiger zur rechten Zeit erschienenen Männer die Entstehung grösserer Systeme möglich gemacht haben."

Es ist im hohen Grade erfreulich, einen Franzosen, und noch dazu, was die Unbefangenheit des Urtheils bekundet, einen Verehrer desjenigen, gegen den dasselbe gerichtet ist, so sprechen zu hören. — Wie leicht würde ein gutes Einvernehmen, eine Verständigung zwischen den deutschen und französischen Chemikern zu erzielen sein, wenn letztere eben so nüchtern die Dinge zu beurtheilen sich entschliessen wollten, wie ihr Landsmann Naquet.

Wenn ich Herrn Naquet einen Verehrer des Herrn Wurtz nenne, so schöpfe ich diese Meinung, ohne

Digitized by Google

über deren persönliches Verhältniss etwas mehr in Erfahrung gebracht zu haben, als dass jener ein Schüler des letzteren ist, hauptsächlich aus dem sonstigen Inhalte seiner Besprechung des Wurtz'schen Werks. Denn in dem Theile, welchen ich nicht wiedergegeben habe, spricht sich Naquet wiederholt mit Worten der Bewunderung des Talents und der höchsten Anerkennung der Verdienste von Wurtz aus, ja nennt sogar dessen Geschichte der chemischen Lehren ein ausgezeichnetes Geschichtswerk, eben die Tendenzschrift, welche auf den Namen eines Geschichtswerks um so weniger Anspruch machen kann, als sie hauptsächlich die Verherrlichung der französischen Chemiker erstrebt. Möglich, dass Naquet über jene Art der Geschichtsschreibung nach sorgfältigerer Abwägung dessen, was darin gesagt und was darin verschwiegen ist, auch anders urtheilen wird.

Leipzig, den 18. Januar 1872.

Ueber die Einwirkung des Chlors auf Isopropylchlorür;

von

C. Friedel und **R. D. Silva.**

(Aus Compt. rend. 73, 1879.)

Wir haben unsere Untersuchungen über die Körper der Reihe C_3 fortgesetzt und die Einwirkung des Chlors auf Isopropylchlorür studirt.

In einem langhalsigen mit Eis gekühlten Glaskolben, welcher mit zwei Waschflaschen zur Condensation des durch den Salzsäurestrom mitgerissenen Chlorürs verbunden war, wurde Isopropylchlorür im Sonnenlichte mit Chlor behandelt. Um die Einwirkung des Chlors nur auf die

Digitized by Google

vor 60° übergehenden Antheile auszudehnen, bedienten wir uns der in einer früheren Abhandlung angegebenen Methode, Unterbrechung des Chlorirens und Fractioniren des Productes. Eine so bereitete grössere Menge von über 60° siedenden Producten lieferte, nach etwa zehnmaligem Fraktioniren, hauptsächlich zwei verschiedene Körper, von denen der eine gegen 70°, der andere gegen 96° siedete; ein intermediäres Product war in viel geringerer Menge erhalten worden, auch hatten sich nur wenig höher siedende Producte gebildet.

Die Analyse ergab für die beiden bei 70° und 96° siedenden Flüssigkeiten dieselbe Zusammensetzung, nämlich: $C_3H_6Cl_2$.

Siedepunkt und alle übrigen Eigenschaften erwiesen beim ersten die Identität mit dem Methylchloracetol, beim zweiten mit dem Propylenchlorür.

Eine vergleichende Bestimmung der specifischen Gewichte mit den eigens dargestellten reinen Präparaten ergab:

	Methylchloracetol	bei 70° siedendes Product.	Differenz
Spec. Gewicht bei 0°	1,1058	1,1125	+ 0,0067
„ „ bei 25°	1,0744	1,0818	+ 0,0074
	Propylenchlorür	bei 96° siedendes Product	Differenz
Spec. Gewicht bei 0°	1,184	1,182	— 0,002
„ „ bei 25°	1,155	1,153	— 0,002

Obgleich schon diese Eigenschaften keinen Zweifel aufkommen lassen, so suchten wir doch eine Reaction zur glatten Unterscheidung der beiden Producte und fanden sie in der Einwirkung des benzoësauren Silbers. Erhitzt man dieses Salz mit Methylchloracetol bei Gegenwart von Aether einige Tage lang auf 100°, so bildet sich nach unserer Ueberzeugung die Verbindung $CH_3CO(C_7H_5O_2)_2CH_3$, welche Herr Oppenheim durch Einwirkung von jodwasserstoffsaurem Chlorpropylen auf dasselbe Salz[1]) er-

[1]) Compt. rend. 65, 357.

Digitized by Google

halten hat. Dieser Benzoësäureäther ist leicht zu erkennen, er krystallisirt in schönen klinorhombischen Oktaëdern, die der eine von uns gemessen hat.

Je 5 Grm. der beiden durch Chloriren des Isopropylchlorürs erhaltenen Flüssigkeiten wurden mehrere Tage lang gleichzeitig mit benzoësaurem Silber auf 100° erhitzt. Die ätherischen Flüssigkeiten wurden zur Entfernung freier Benzoësäure mit verdünnter Kalilauge gewaschen und der Aether verdampft. Die eine Röhre lieferte eine reichliche Menge der Benzoësäureverbindung in schönen klinorhombischen Krystallen, die andere hinterliess nur einen geringen Rückstand von Benzoësäure, während sich der grösste Theil des Chlorürs unverändert in der ätherischen Flüssigkeit vorfand.

Hätte sich benzoësaures Propylen in merklicher Menge gebildet gehabt, so würde es sich in Gestalt einer zähen hochsiedenden Füssigkeit gefunden haben und nicht, wie Herr Meyer[1]) angiebt, in schönen dem benzoësauren Aethylen des Herrn Wurtz isomorphen Krystallen. Wir constatirten dies durch mehrere Versuche, welche unternommen wurden, um Herrn Linnemann's[2]) Angabe zu prüfen, die Einwirkung von Brom auf Isopropylbromür liefere Propylenbromür und nicht das Isomere, welches man durch Einwirkung von Fünffachbromphosphor auf Aceton erhält. Wir erhielten ein bei 143° siedendes Bromür, welches mit benzoësaurem Silber eine zähe unter einem Druck von 12—14 Mm. Quecksilber bei 240° siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung des zweifach benzoësauren Propylens $C_3H_6(C_7H_5O_2)_2$ lieferte. Diese Flüssigkeit krystallisirt nicht, auch wenn man kleine Krystalle von benzoësaurem Aceton oder benzoësaurem Propylen hineinbringt. (Meyer?) Es lag hier keine Uebersättigungserscheinung vor, sondern eine unkrystallisirbare Flüssigkeit, die selbst durch eine Mischung von Eis und Kochsalz nicht zum Erstarren gebracht wurde.

---

[1]) Compt. rend. **59**, 444.
[2]) Compt. rend. **65**, 357.

Digitized by Google

Auch bei Wiederholung des Versuchs mit einer grossen Menge aus dem reinen Propylen des Allyljodürs bereiteten Propylenbromürs erhielten wir ganz dieselben Resultate. Wahrscheinlich enthielt das durch Zersetzung des Amylalkohols bereitete Propylenbromür des Herrn Meyer eine kleine Menge Aethylenbromür, und dies letztere hat wohl Krystalle von benzoësaurem Aethylen geliefert, welche der eine von uns bestimmt hat. Es ist in der That nicht zu verwundern, dass zwei in Wirklichkeit so verschieden zusammengesetzte Körper wie das benzoësaure Aethylen und das benzoësaure Propylen nicht isomorph sind:

benzoësaures Aethylen

$$\begin{matrix} CH_2(C_7H_5O_2) \\ | \\ CH_2(C_7H_5O_2) \end{matrix}$$

benzoësaures Propylen

$$\begin{matrix} CH_2(C_7H_5O_2) \\ | \\ CH\ (C_7H_5O_2) \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

Aus diesen Thatsachen folgt, dass die gemässigte Einwirkung des Chlors im Sonnenlichte auf Isopropylchlorür gleichzeitig zwei isomere Körper liefert, nämlich Propylenchlorür und Methylchloracetol. Die Menge des letzteren ist vorherrschend, obgleich, je nach den Bedingungen des Versuchs, schwankend. Das Propylenchlorür schwankte zwischen zwei Drittel und einem Fünftel des Methylchloracetols.

Nachdem wir gefunden, dass eine Spur Jod die Bildung des Propylenchlorürs auf Kosten des Methylacetols zu begünstigen scheint, haben wir die Einwirkung reinen, trockenen Chlorjods auf Isopropylchlorür studirt. Die Einwirkung erfolgt nur im zugeschmolzenen Rohr bei 120° und nur bei Anwendung von geringen Mengen Substanz. Unter diesen Bedingungen wirkt das Chlorjod im Sinne folgender Gleichung:

$$C_3H_7Cl + 2\,ClJ = C_3H_6Cl_2 + HCl + J_2.$$

Es bildet sich nur eine kleine Menge jodhaltiger und höher gechlorter Producte. Unter den niedriger gechlorten Producten fand sich nur unverändertes Isopropyl-

Digitized by Google

chlorür und Propylenchlorür ohne eine Beimengung von Methylchloracetol. Das Chlorjod wirkt also hier wie in einigen schon bekannten Fällen[1]) allerdings als chlorirendes Reagens aber anders als das Chlor; dies erklärt sich aus der Annahme, dass die erste Einwirkung dieses Reagens in der Bildung eines jodirten Products unter Entwickelung von Salzsäure besteht und dass dann das jodirte Product durch den Rest des Chlorjods unter Elimination von Jod in den gechlorten Körper übergeführt wird. In der That verwandelt das Chlorjod leicht eine grosse Zahl von Jodüren unter Ausscheidung von Jod in Chlorüre.[2]).

Wir haben so ein Mittel gefunden, nur das eine der beiden aus dem Isopropylchlorür entstehenden Isomeren darzustellen; mit dem anderen ist uns dies bis jetzt noch nicht gelungen.

Die gleichzeitige Bildung jener beiden Isomeren scheint uns einiges Interesse darzubieten. In der aromatischen Reihe kennt man bereits eine grosse Zahl ähnlicher Fälle, in der fetten aber nur den von Hrn. Krämer[3]) beobachteten. Nun sind aber ausser Hrn. Krämer's Interpretation des gleichzeitigen Vorkommens von Chloräthyl (identisch mit Chloräthyliden) und Aethylenchlorid in den Nebenproducten der Chloralfabrikation, dass nämlich das letztere sich durch Einwirkung des Chlors auf Chloräthyl gebildet habe, wegen der complicirten Reaction auch noch andere Erklärungen möglich, wennschon jene gerade durch die Vergleichung mit unseren Resultaten sehr wahrscheinlich gemacht wird. In unserem Falle aber ist kein Zweifel möglich, da dieselbe einfache Reaction zwei verschiedene Producte geliefert hat. Dies ist eine neue Stütze für die Ansicht vieler Chemiker, dass die Isomerieen Verschiedenheiten in den Sättigungsverhältnissen der Atome zuzuschreiben sind und nicht eigentlich Verschiedenheiten in

[1]) Jungfleisch, über die Substitutionsderivate des Benzols. Ann. ch. phys. [4] **15**, 204.

[2]) Bulletin d. l. Societé chim. [2] **15**, 6.

[3]) Ber. Berl. chem. Ges. **3**, 257.

Digitized by Google

der Art der Reaction.[1]) Verschiedene Arten der Reaction können für die Bildung isomerer Producte nur insofern in Betracht kommen als vorzugsweise das oder jenes Atom angegriffen wird, welches mit den restirenden Atomen verschiedene Sättigungsverhältnisse hat.

Derivate des Tolylenchlorids;

von

E. Grimaux.

(Aus Compt. rend. **78**, 1383.)

Das durch Einwirkung von Chlor auf Methyltoluol (C_8H_{10}) bei 140° erhaltene zweifach gechlorte Derivat desselben liefert ein Glycol und dessen Aether, und verhält sich wie das Chlorid eines zweiatomigen Radicals, zum Beispiel wie das Aethylenchlorid; deshalb hat man ihm den Namen Tolylenchlorid gegeben, obgleich das Tolylen (C_8H_8), das Radical des aromatischen Glycols $C_8H_8(OH)_2$, noch nicht isolirt dargestellt worden ist.

Ich habe versucht, das Monochlorderivat dieses Kohlenwasserstoffs durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Tolylenchlorid darzustellen, in der Voraussetzung, dass die Zersetzung der des Aethylenchlorids analog verlaufen würde:

---

[1]) Nicht recht verständlich. (Die Red.) — Im Original heisst dieser und der folgende Satz: C'est un argument à l'appui de l'opinion des chimistes nombreux, qui admettent que les isomeries doivent être attribuées à des différences dans le mode de réaction. Les divers modes de réaction n'interviendraient pour donner des composés isomériques qu'en attaquant de préférence tel atome ou tel autre ayant avec les atomes restants des relations différentes de saturation.

Digitized by Google

$$\underset{\text{Aethylenchlorid}}{C_2H_4Cl_2} + \underset{\text{Kalihydrat}}{KOH} = \underset{\text{Aethylenchlorür}}{C_2H_3Cl} + \underset{\text{Chlorkalium}}{KCl} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

$$\underset{\text{Tolylenchlorid}}{C_8H_8Cl_2} + KOH = \underset{\text{Tolylenchlorür}}{C_8H_7Cl} + KCl + H_2O$$

aber der Versuch zeigt, dass die Reaction anders verläuft.

Fügt man zu sehr concentrirter alkoholischer Kalilauge eine alkoholische Lösung von Tolylenchlorid und erhitzt man die Mischung in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler eine Stunde lang im Wasserbade, so bildet sich Chlorkalium; man verdampft den ganzen Kolbeninhalt, zur Verjagung des Alkohols, auf dem Wasserbade zur Trockne, fügt Wasser zum Rückstande und schüttelt mit Aether. Dieser hinterlässt nach dem Decantiren, Trocknen und Verdampfen eine ölige Flüssigkeit. Man reinigt sie durch Destillation und fängt den zwischen 250° und 252° übergehenden Antheil gesondert auf.

Dieser, höher als der des Tolylenchlorids (245°) liegende Siedepunkt beweist, dass der Körper kein Tolylenchlorür sein kann; in der That enthält er kein Chlor und giebt bei der Analyse Zahlen, welche zur Formel des Monoäthyltolylenglycols $C_{10}H_{14}O_2$ führen:

	berechnet	gefunden
C	72,28	72,24
H	8,43	8,34.

Die Reaction verläuft im Sinne folgender Gleichung:

$$C_8H_8Cl_2 + KOH + C_2H_5OK = C_8H_8\begin{cases}OC_2H_5\\OH\end{cases} + 2\,KCl$$

Das Monoäthyltolylenglycol ist eine klare Flüssigkeit von angenehmem Geruch, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und siedet bei 250°—252°. Mit Benzoylchlorid auf 150° erhitzt, liefert es ein Product, das durch Waschen mit Wasser und kohlensaurem Natron, ein gelbliches, fettes Oel von sehr aromatischem Geruch darstellt. Wir haben diesen Körper zwar noch nicht analysirt, uns jedoch davon überzeugt, dass er eine Benzoësäureverbindung ist, indem wir ihn mit alkoholischer Kalilauge behandelten und dadurch benzoësaures Kali

Digitized by Google

erhielten. Die Bildung dieses Körpers, der wahrscheinlich Benzoyläthyltolylenglycol ist, durch Benzoylchlorid zeigt, dass der Körper $C_{10}H_{14}O_2$ ein Hydroxyl (OH) enthält.

Destillirt man Tolylenchlorid mit concentrirter wässeriger Kalilauge, so beobachtet man eine durchaus verschiedene Reaction. Es bildet sich eine gelbe, amorphe, in allen Lösungsmitteln unlösliche Substanz, die erst über 275° schmilzt und die das Aussehen und die Eigenschaften der Körper hat, welche sich, wie ich schon früher veröffentlicht habe, durch Einwirkung von Wasser auf Tolylenchlorid bei 200° bilden. Diese Körper scheinen condensirte Tolylenanhydride zu sein (nC_8H_8O) [Compt. rend. Juni 1870]. Die Analyse führt zu annähernd denselben Zahlen, welche die Formel C_8H_8O verlangt.

Die Wirkung wässeriger Kalilauge auf Tolylenchlorid wird also durch die Gleichung:

$$C_8H_8Cl_2 + 2KOH = C_8H_8O + 2KCl + H_2O$$

ausgedrückt.

Nitrirtes Tolylenchlorid

$$C_8H_7(NO_2)Cl_2 = C_6H_3(NO_2)\begin{cases} CH_2Cl \\ CH_2Cl. \end{cases}$$

Da die Derivate des Tolylglycols den Benzolrest C_6H_4 enthalten, so müssen sie wie alle Körper der aromatischen Reihe nitrirte und gebromte Derivate geben. Ich habe das Nitrotolylenchlorid dargestellt durch Auflösen von Tolylenchlorid in seinem 5—6 fachen Gewicht rauchender Salpetersäure, Fällen mit Wasser und Umkrystallisiren des erhaltenen festen Produktes aus Alkohol.

Das Nitrotolylenchlorid ergab bei der Analyse:

	berechn.	gef.
C	34,28	34,53
H	2,85	2,84

Es krystallisirt in kleinen glänzenden Blättchen von angenehmem Geruch, die bei 45° schmelzen, einmal geschmolzen aber erst bei viel niedrigerer Temperatur erstarren. Es ist leicht löslich in Aether, der es beim Verdampfen in Form kleiner Oeltropfen hinterlässt. Aus kochendem Alkohol scheidet es sich als dickes, fettes Oel

Digitized by Google

aus; um es krystallisirt zu erhalten, muss man es bei einer unter seinem Schmelzpunkte liegenden Temperatur in Alkohol auflösen und die Lösung stark abkühlen oder bei gewöhnlicher Temperatur freiwillig verdunsten lassen.

Diese Versuche sind im Laboratorium des Herrn Wurtz ausgeführt.

Ueber die Einwirkung von flüssigem Phosgen auf einige Amide;

von

Dr. **Ernst Schmidt.**

Die Lücke, welche lange Zeit zwischen der Cyansäure und der Cyanursäure bestanden hat, suchte Poensgen[1]) durch das Auffinden einer zweibasischen Cyansäure, Dicyansäure, wie er sie bezeichnete, oder Cyamidokohlensäure, mit welcher sie Kolbe[2]) identificirt, je nach der einen oder andern Auffassungsweise von der Formel

$$\left.\begin{matrix}C_2N_2\\H_2\end{matrix}\right\} O_2 \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix}C,N\\H\end{matrix}\right\} N,C,O,O,H$$

auszufüllen. In neuester Zeit sind jedoch von Hallwachs[3]) gerechte Zweifel gehegt worden, sowohl an der Existenz der Poensgen'schen Dicyansäure, als auch an der des Körpers, woraus sie von Poensgen dargestellt wurde, nämlich des Cyanharnstoffs.

Ich habe versucht, die Dicyansäure auf eine andere Weise darzustellen, ohne dass es mir jedoch gelungen ist, diesen Körper vollständig zu isoliren. — Ich bediente mich zu diesem Zwecke des flüssigen Phosgens, indem ich das-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **128**, 345.
[2]) Dies. Journ. [2] **1**, 298.
[3]) Ann. Chem. Pharm. **153**, 294.

Digitized by Google

selbe auf Harnstoff in zugeschmolzenen Röhren einwirken liess, in der Meinung, dass die Einwirkung in der Weise stattfinden würde, dass je ein Atom Wasserstoff des an Carbonyl gelagerten NH_2 austreten und sie durch Carbonyl würden ersetzt werden, nach der Gleichung:

$$CO\begin{Bmatrix}NH_2\\NH_2\end{Bmatrix} + CO\,Cl_2 = CO\begin{Bmatrix}NH\\NH\end{Bmatrix}CO + 2\,ClH,$$

Die Umsetzung geschah jedoch in einer andern Weise, als ich erwartet hatte, indem sich hierbei in erster Linie Carbonyldiharnstoff und bei weiterer Einwirkung allerdings Dicyansäure nach folgenden Gleichungen bildet.

$$1)\ 2\,(CH_4N_2O) + COCl_2 = C_3H_6N_4O_3 + 2\,ClH$$

$$2)\ C_3H_6N_4O_3 + COCl_2 = 2\,(C_2H_2N_2O_2) + 2\,ClH.$$

Ehe ich jedoch näher auf die Bildungsweise und die Eigenschaften dieser Körper eingehe, will ich erst der Resultate Erwähnung thun, welche ich bei der Untersuchung der Poensgen'schen Präparate, des Cyanharnstoffs und der vermeintlichen Dicyansäure erzielt habe.

Geleitet durch den Gedanken, dass bei Einwirkung flüssigen Phosgens auf Harnstoff sich direct Dicyansäure ergeben würde, und noch mehr angeregt durch die Zweifel Hallwachs's, welcher die Dicyansäure wie Poensgen mit der Tricyansäure und den Cyanharnstoff mit unreinem Ammelid identisch erklärt, fühlte ich mich veranlasst, die Versuche Poensgen's zu wiederholen, um vergleichende Betrachtungen zwischen den Poensgen'schen Producten und dem von mir vermutheten Körper anzustellen.

Ich liess daher nach Angabe Poensgen's[1]) Jodcyan längere Zeit bei einer Temperatur von 150° auf Harnstoff einwirken. Der hierbei resultirende Körper stimmte in seinen physikalischen Eigenschaften genau mit dem Poensgen'schen überein, jedoch zeigte die Analyse etwas abweichende Resultate.

1) 0,179 der bei 100° getrockneten Substanz ergaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,1785 Kohlensäure und 0,0640 Wasser,
2) 0,1466 Substanz ergab 0,146 Kohlensäure uud 0,0556 Wasser,

[1]) Ann. Chem. Pharm. 128, 345.

Digitized by Google

3) 0,1055 Substanz ergab bei der Stickstoffbestimmung 0,367 Platin = 0,05205 Stickstoff,

4) 0,160 Substanz gab 0,560 Platin = 0,079433 Stickstoff,

	gefunden I.	gefunden II.	Analyse v. Poensgen	berechnet nach $C_2H_3ON_3$
C	27,14	27,16	28,2	28,23
H	3,98	4,21	3,7	3,53
N	49,43	49,64	48,4	49,41
O	19,45	18,99		18,83
	100,00	100,00		100,00.

Diese Resultate, aus welchen, obschon sie beide übereinstimmen, sich keine genaue Formel berechnen lässt, scheinen mir darauf hinzudeuten, dass der analysirte, von Poensgen für einen Cyanharnstoff gehaltene Körper noch mit anderen Zersetzungsproducten des Harnstoffs verunreinigt war. Die Zersetzungsproducte dieses Körpers, welche entschieden andere sind, als Poensgen angiebt, zeigen leicht, dass derselbe kein Cyanharnstoff, sondern nur unreines Ammelid ist. Der vermeintliche Cyanharnstoff, in Wasser suspendirt und mit salpetriger Säure behandelt, liefert Cyanursäure und Ammoniak; dieselbe Zersetzung bewirkt ein mehrstündiges Kochen mit verdünnter Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure; es kann somit die Umsetzung nicht, wie Poensgen annimmt, analog den Amiden in wässeriger Lösung durch Ausscheiden von Stickstoff und Wasserstoff und Eintreten von Sauerstoff in die Verbindung geschehen, sondern nach der einfachen Gleichung

$$3\,(C_2H_3ON_3) + 3\,H_2O = 2\,(C_3H_3O_3N_3) + 3\,NH_3.$$

Bei mehrstündigem Kochen mit verdünnter Kalilauge zerfällt der fragliche Körper in Kohlensäure, Ammoniak und Cyanursäure und nicht (nach Angabe Poensgen's) zunächst in Dicyansäure und diese weiter in Kohlensäure und Ammoniak.

nach Poensgen

$$\text{I.}\quad N_2\begin{cases}CO\\CON\\H_2\end{cases} + H_2O = N_3\begin{cases}CO\\CO\\H_2\end{cases} + NH_3$$

$$\text{II.}\quad N_2\begin{cases}CO\\CO\\H_2\end{cases} + 3\,H_2O = 2\,CO_2 + 3\,NH_3$$

Digitized by Google

in Wirklichkeit jedoch:

$$3\,(C_2H_3ON_3) + 6\,H_2O = C_3H_3O_3N_3 + 3\,CO_2 + 6\,NH_3.$$

Sowohl das Zerfallen des fraglichen Körpers durch Kochen mit Säuren in Cyanursäure und Ammoniak, als auch die Zersetzung durch Kalihydrat in Kohlensäure, Ammoniak und Cyanursäure, beides Reactionen, welche für das Ammelid charakteristisch sind, stellen die Identität des Poensgen'schen Cyanharnstoffs mit jenem ausser Frage.

Die nach Einwirkung der salpetrigen Säure auf den vermeintlichen Cyanharnstoff entstandenen Krystalle, nach Ansicht Poensgen's aus Dicyansäure bestehend, stimmten in allen ihren Eigenschaften mit der Cyanursäure überein, zeigten auch, wie bereits Hallwachs[1]) erwähnt, die charakteristische Reaction mit ammoniakalischer Kupferlösung. Alle diese Reactionen und Eigenschaften konnten jedoch auch der Dicyansäure mehr oder weniger eigenthümlich sein und würden dieselben daher an und für sich kein Beweis für die Identität der fraglichen Säure mit Cyanursäure sein. Ich stellte daher durch Fällen mit essigsaurem Silber ein Silbersalz dar, welches, wie nachstehende Analyse ergiebt, vollständig mit dem zweibasischen Silbersalz der Cyanursäure übereinstimmt, mithin beweist, dass die Poensgen'sche Dicyansäure nichts weiter als Cyanursäure ist.

0,352 der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,294 Chlorsilber = 0,22126 Silber.

0,261 Substanz mit Kupferoxyd verbrannt lieferten 0,1015 Kohlensäure und 0,0073 Wasser.

	gefunden	berechnet nach $C_3HAg_2O_3N_3$
C	10,61	10,50
H	0,31	0,29
Ag	62,86	62,97
N	—	12,24
O	—	14,
		100,00.

Ich füge diese Resultate meiner Untersuchungen den Beobachtungen von Hallwachs hinzu, indem ich glaube,

[1]) Ann. Chem. Pharm. **153**, 295.

Digitized by Google

dadurch alle obwaltenden Zweifel über die Identität des Poensgen'schen Cyanharnstoffs mit Ammelid und der Dicyansäure mit Cyanursäure zu beseitigen.

Einwirkung von Phosgen auf Harnstoffe.

Das flüssige Phosgen stellte ich in einer Quantität von circa 3 Pfd. nach der von Wilm und Wischin[1]) angegebenen Methode, durch directe Vereinigung von Kohlenoxyd und Chlor im Sonnenlichte und starkes Abkühlen des gebildeten Gases in einem U förmigen Rohre dar. Dieses Verfahren, eignet sich entschieden am besten zur Darstellung grösserer Mengen reinen Phosgens, denn so interessant theoretisch auch die von Emerling und Lengyel[2]) angegebene Methode ist, so ist sie doch zur praktischen Darstellung nicht geeignet. Wenn es mir auch nicht gelungen ist, die Angaben von Kempf[3]) zu erreichen, welcher in einem Tage 500 Grm. flüssiges Phosgen erhielt, so habe ich doch an heissen Sommertagen innerhalb 7—8 Stunden durchschnittlich 300 Grm. und eine beträchtliche Menge Phosgenäther dargestellt.

Der angewendete Harnstoff war auf synthetischem Wege dargestellt und durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol in möglichster Reinheit erhalten worden.

Je 10—15 Grm. des feingeriebenen, bei 100° getrockneten Harnstoffs wurden mit einem reichlichen Ueberschusse flüssigen Phosgens eingeschmolzen und zwei Tage lang im Luftbade bis auf 100° erhitzt.

Bereits nach Verlauf des ersten Tages zeigte der Harnstoff ein vollständig verändertes Aussehen, was vermuthen liess, dass das Phosgen eingewirkt hatte; um jedoch eine nur partielle Einwirkung zu verhüten, wurde das Erhitzen des Rohres noch einen Tag lang fortgesetzt. Beim Oeffnen des stark abgekühlten Rohres entströmte demselben unter bedeutendem Drucke ein reichlicher Gas-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **147**, 150.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 7. Suppl. 101.
[3]) Dies. Journ. [2] **1**, 403.

Digitized by Google

strom, bestehend aus Chlorwasserstoff, gemengt mit Phosgendämpfen, welche durch das heftig entweichende Gas mit fortgerissen wurden. Nach Abdestilliren des überschüssigen Phosgens blieb eine lockere, poröse, in kaltem Wasser anscheinend unlösliche, weisse Masse zurück. Zur Trennung von den leicht löslichen Bestandtheilen wurde dieselbe fein zerrieben, mehrere Male mit kaltem Wasser angerührt, der Rückstand durch Filtriren gesondert und durch Auswaschen von anhaftender Salzsäure befreit. Die vereinigten Filtrate hinterliessen beim Verdunsten im Wasserbade nur einen sehr geringen Rückstand, welcher sich bei näherer Untersuchung als identisch mit dem, auf dem Filter zurückgebliebenen erwies; Ammoniaksalze waren dagegen in kaum nennenswerther Menge vorhanden. Das eigentliche Product der Einwirkung von Phosgen auf Harnstoff wurde in viel kochendem Wasser gelöst, das beim Erkalten in grosser Menge sich ausscheidende krystallinische Pulver gesammelt und damit die Operation noch dreimal wiederholt. Der so erhaltene Körper ist vollständig rein und wurde zur Analyse verwendet, welche folgende Resultate ergab:

1) Eine abgewogene Menge der lufttrockenen Substanz erlitt bei 100—110° keinen erheblichen Gewichtsverlust,
2) 0,395 Substanz gab bei dem Verbrennen mit Kupferoxyd 0,148 Wasser und 0,358 Kohlensäure,
3) 0,3725 Substanz ergab 0,1395 Wasser und 0,338 Kohlensäure,
4) 0,316 Substanz lieferte bei der Stickstoffbestimmung 0,8601 Platin = 0,1220 Stickstoff,
5) 0,255 Substanz ergab 0,6910 Platin = 0,09832 Stickstoff.

Aus den vorstehenden Versuchsdaten berechnet sich folgender Procentgehalt, dem ich zum Vergleich die nach der Formel berechneten theoretischen Mengen beifüge:

	gefunden		berechnet
	I.	II.	nach $C_3H_6N_4O_3$
C	24,72	24,77	24,67
H	4,16	4,16	4,11
N	38,60	38,55	38,39
O	32,52	32,52	32,83
	100,00	100,00	100,00.

Digitized by Google

Wie bereits oben bemerkt, vermuthete ich als Product der Einwirkung von Phosgen auf Harnstoff Dicyansäure, jedoch bei Berücksichtigung obiger Analysen, welche die empirische Formel $C_3H_6N_4O_3$ ergaben, und des Umstandes, dass sich als ferneres Zersetzungsproduct nur Chlorwasserstoff bildet, kann die Umsetzung nach folgender Gleichung vor sich gegangen sein:

$$2\left(CO\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}\right) + COCl = \left.\begin{matrix}CO\begin{cases}NH_2\\NH\end{cases}\\CO\begin{cases}NH\\NH_2\end{cases}\end{matrix}\right\} CO + 2\,ClH$$

Daher der bereits gebrauchte Name Carbonyldiharnstoff, auf dessen Interpretation ich noch zurück kommen werde.

Der Carbonyldiharnstoff bildet ein weisses, voluminöses, krystallinisches Pulver, welches unter dem Mikroskop als kleine, undeutlich zackenartig ausgebildete, excentrisch gruppirte Nadeln erscheint. In kaltem Wasser löst er sich nur wenig, leichter in siedendem. In kaltem Alkohol ist der Carbonyldiharnstoff fast unlöslich; beim Kochen lösen sich geringe Mengen, wogegen Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff durchaus keine auflösende Wirkung darauf ausüben. Auf dem Platinbleche erhitzt, verflüchtigt sich der Körper vollständig unter Entwickelung von Ammoniak und Dämpfen von Cyansäure. Bei langsamem Erhitzen in einem Reagensglase zerfällt es in Ammoniak und Cyanursäure, welche sich natürlich bei stärkerem Erhitzen in weitere Zersetzungsproducte spaltet.

Concentrirte Schwefelsäure löst den Carbonyldiharnstoff ohne Zersetzung; beim Verdünnen mit Wasser, oder durch Neutralisation der Säure fällt er unverändert wieder nieder; erwärmt man die Lösung, so findet unter Wasseraufnahme eine reichliche Kohlensäure-Entwickelung statt und schwefelsaures Ammoniak bleibt im Rückstande.

$$C_3H_6N_4O_3 + 3\,H_2O = 3\,CO_2 + 4\,NH_3$$

Auch in rauchender Chlorwasserstoffsäure und concentrirter Salpetersäure löst sich der Körper und wird

Digitized by Google

durch erstere auch bei anhaltendem Kochen nicht zerlegt, wogegen er durch letztere vollständig in Ammoniak, Kohlensäure und Stickstoff zerfällt. Die nämliche Einwirkung wie Salpetersäure zeigt auch salpetrige Säure, wenn man dieselbe in eine heisse Lösung des Carbonyldiharnstoffs einleitet, indem sofort eine lebhafte Kohlensäure- und Stickstoffentwickelung eintritt und Ammoniaksalze im Rückstande bleiben.

$$C_3H_6N_4O_3 + N_2O_3 = 3\,CO_2 + 2\,NH_3 + N_4$$

Aetzende und kohlensaure Alkalien lösen den Körper unzersetzt auf und verwandeln ihn erst beim Kochen in Ammoniak und Cyanursäure.

Es ist mir nicht gelungen, eine Verbindung des Carbonyldiharnstoffs mit Säuren darzustellen; selbst durch anhaltendes Einleiten von Salzsäuregas in eine heiss gesättigte wässrige Lösung konnte keine neue Verbindung erzielt werden, sondern wurde nur ein langsames Zerfallen des Körpers in Ammoniak und Cyanursäure bewirkt.

Ebenso indifferent wie gegen Säuren verhält sich der Carbonyldiharnstoff auch gegen Basen und Salze, mit welchen er, abweichend von dem gewöhnlichen Harnstoff, weder Verbindungen noch Doppelsalze giebt; nur mit salpetersaurer Quecksilberoxydlösung erhielt ich einen reichlichen Niederschlag, welcher sich als eine constante Verbindung herausstellte.

Nach vorstehenden Reactionen tritt der Carbonyldiharnstoff in seinem Verhalten gegen Agentien als ein ziemlich indifferenter Körper auf, unterscheidet sich daher wesentlich von dem Carbamid, einestheils durch die Löslichkeitsverhältnisse, anderentheils durch die mangelnde Fähigkeit, Verbindungen einzugehen. Trotz dieser wesentlichen Verschiedenheiten hat der Körper die Harnstoffnatur nicht verloren, sondern reiht sich immerhin an das Carbamid an durch analoge Zersetzungsproducte und durch die charakteristische Fällbarkeit durch salpetersaures Quecksilberoxyd.

Digitized by Google

Carbonyldiharnstoff — Quecksilberoxyd.

Versetzt man eine heisse Lösung des Carbonyldiharnstoffs mit verdünnter salpetersaurer Quecksilberoxydlösung, so entsteht sofort ein reichlicher krystallinischer Niederschlag, welcher sich schnell zu Boden setzt und so durch mehrmalige Decantation mit heissem Wasser und Auswaschen auf dem Filter, vollständig rein erhalten werden kann.

Salpetersäure konnte qualitativ, selbst durch Brucinlösung nicht nachgewiesen werden; es besteht daher der fragliche Körper nur aus einer Verbindung von Carbonyldiharnstoff mit Quecksilberoxyd. Die Analyse ergab folgende Resultate:

1) 0,792 der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,5085 Quecksilbersulfid = 0,4734 HgO,
2) 0,5405 Substanz gab 0,347 Quecksilbersulfid = 0,32306 Quecksilberoxyd

	gefunden		berechnet
	I.	II.	$C_3H_6N_4O_3 + HgO$
HgO	59,79 p.C.	59,77 p.C.	59,67 p.C.

Diese Zahlen entsprechen einer Verbindung von einem Molekül Carbonyldiharnstoff mit einem Molekül Quecksilberoxyd, oder der Formel

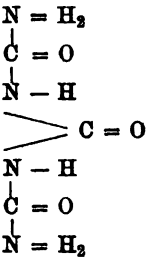
$$C_3H_6N_4O_3 + HgO.$$

Das Carbonyldiharnstoff-Quecksilberoxyd bildet ein voluminöses, krystallinisches, weisses Pulver, welches sowohl in kaltem, wie auch in heissem Wasser vollständig unlöslich ist. Verdünnte Säuren lösen dasselbe beim Erwärmen, entziehen ihm jedoch das Quecksilberoxyd, so dass Carbonyldiharnstoff sich beim Erkalten der Lösung abscheidet; durch anhaltendes Kochen mit Wasser wird die Verbindung nicht zerlegt, wogegen durch Erhitzen mit concentrirten Säuren oder Alkalien die Zersetzungsproducte des Carbonyldiharnstoffs erzeugt werden. —

Was die Constitution des Carbonyldiharnstoffs betrifft, so dürfte bei Berücksichtigung der Bildungsweise darüber kein Zweifel obwalten, dass derselbe als eine

Digitized by Google

Aneinanderlagerung zweier Moleküle Carbamid zu betrachten sei, aus denen je ein Atom Wasserstoff ausgetreten und durch Carbonyl ersetzt ist. Es ist somit das Carbonyl, welches die Bindung der beiden Moleküle Harnstoff bewirkt, daher der gewählte Name Carbonyldiharnstoff oder Carbonyldicarbamid. Die Structurformel dieses Körpers würde daher die bereits oben angewendete sein



Einwirkung von Phosgen auf Carbonyldiharnstoff.

Die Einwirkung des flüssigen Phosgens auf Harnstoff ist mit der Bildung des Carbonyldiharnstoffs nicht abgeschlossen; es findet eine neue Umwandlung des letzteren Körpers statt, wenn man Phosgen bei höherer Temperatur darauf wirken lässt.

Erhitzt man nämlich Carbonyldiharnstoff mit überschüssigem Phosgen 12 Stunden lang auf 150—160°, so entweicht beim Oeffnen des Rohres von Neuem ein starker Strom von Chlorwasserstoff und die nach Entfernung des unzersetzten Phosgens zurückbleibende Masse löst sich bei weitem leichter, als es vorher der Fall war, beides ein Beweis, dass eine neue Einwirkung stattgefunden haben muss. Aus der heissen wässrigen Lösung schieden sich beim Erkalten beträchtliche Mengen kleiner, glänzender Krystalle aus, welche mit ammoniakalischer Kupferlösung die für die Cyanursäure charakteristische Reaction gaben; jedoch schieden sich auch neben den kleinen, amethystrothen Krystallen von cyanursaurem Kupferoxyd-Ammoniak, noch einzelne kleine tiefblaue Krystalle von ganz abweichen-

Digitized by Google

der Krystallform ab, was namentlich bei der zweiten und dritten Krystallisation in reichlicherem Maasse geschah. Jene Reaction lässt mit Wahrscheinlichkeit vermuthen, dass die, namentlich aus der Mutterlauge entstandenen Krystalle ein Gemenge von Cyanursäure und Dicyansäure seien, welche nach der Theorie, und nach Analogie mit der Bildung von Cyanursäure aus Carbonyldibiuret, wie ich später erörtern werde, auch aus dem Carbonyldiharnstoff entstehen muss, nach folgender Gleichung:

$$C_3H_6N_4O_3 + COCl_2 = 2\,ClH + 2\,(C_2H_2N_2O_2).$$

Ammoniaksalze hatten sich bei dieser Umsetzung in kaum nennenswerther Menge gebildet. Die Vermuthung, dass der fragliche, allerdings stark mit Cyanursäure verunreinigte Körper Dicyansäure sei, wurde noch durch die Analyse eines Silbersalzes bestätigt, welches ich aus jenen, durch mehrfaches Umkrystallisiren möglichst von der schwerer löslichen Cyanursäure befreiten Krystallen durch Fällung mit essigsaurem Silberoxyd darstellte. Die Analyse dieses Silbersalzes gab folgende Resultate:

1) 0,141 des bei 100° getrockneten Salzes gab bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,058 Kohlensäure und 0,00515 Wasser.

2) 0,1895 Substanz ergab 0,1495 Chlorsilber oder 0,111386 Silber.

	gefunden	berechnet $C_2HAgN_2O_2$	berechnet $C_3HAg_2N_3O_3$
C	11,22	12,43	10,50
H	0,41	0,51	0,29
Ag	58,77	55,95	62,97

Nach vorstehenden Versuchsdaten steht das untersuchte Salz in der Mitte zwischen dem sauren dicyansauren Silberoxyd und dem zwei drittel tricyansauren; es bestätigt sich somit die Vermuthung, dass die erhaltenen Krystalle ein Gemenge aus Dicyansäure und Tricyansäure sein. Es ist mir nicht gelungen, die beiden Säuren durch Umkrystallisiren vollständig von einander zu trennen, indem mir nur kleine Mengen davon zur Verfügung standen, obschon ich ziemlich grosse Quantitäten von Carbonyldiharnstoff mit Phosgen behandelt hatte. Bei weiterer

Digitized by Google

Verfolgung dieses Gegenstandes hoffe ich jedoch, vielleicht durch verschiedene Löslichkeit eines der Salze beider Säuren oder durch verschiedene Fällbarkeit, nach der ich bis jetzt allerdings vergeblich gesucht habe, die Dicyansäure zu isoliren. Immerhin scheinen mir diese, wenn auch nicht glatten Resultate den Beweis, einestheils für die Existenz der Dicyansäure, anderntheils aber auch dafür zu liefern, dass bei Einwirkung von Phosgen auf Carbonyldiharnstoff, derselbe sich in Dicyansäure verwandelt, eine Bildungsweise, welche nebst der noch zu besprechenden Umwandlung des Carbonyldibiurets durch Phosgen in Cyanursäure, einen sichern Anhalt für die Constitution dieser beiden Säuren liefert.

Die Bildung nur geringer Mengen von Dicyansäure neben grossen Quantitäten von Cyanursäure scheint mir in dem Umstande eine Erklärung zu finden, dass die Einwirkung des Phosgens auf Carbonyldiharnstoff erst bei 150—160° vor sich geht, vermuthlich eine Temperatur, bei welcher der grösste Theil der gebildeten Dicyansäure sich in Cyanursäure umwandelt.

Einwirkung von Phosgen auf Biuret.

Was zunächst die Darstellungsweise des Biurets betrifft, so bereitete ich dasselbe theils nach der von Wiedemann[1]) empfohlenen Methode durch längeres Erhitzen des Harnstoffs auf 160—170°, Lösen der geschmolzenen Masse, Behandeln mit basisch essigsaurem Blei, zur Entfernung der Cyanursäure, und Krystallisiren, theils nach Angaben von Baeyer[2]) durch mehrstündiges Erwärmen von Harnstoff mit Phenylalkohol auf 150—160°, mehrmaliges Ausziehen der zu einem Krystallbrei erstarrten Masse mit Aether und Reinigen des restirenden Products auf ähnliche Weise. Nach beiden Methoden wurde ein vollständig reines Präparat erhalten, nur empfiehlt

[1]) Ann. Chem. Pharm. **68**, 324.
[2]) Daselbst **131**, 251.

Digitized by Google

sich die letztere, von Baeyer angegebene Bereitungsweise mehr bei Darstellung grösserer Quantitäten, durch eine reichlichere Ausbeute, ein Umstand, welcher wohl in der schnelleren, gleichmässigen Umwandlung des in Phenylalkohol gelösten Harnstoffes und in der dadurch verminderten Bildung von Cyanursäure, Ammelid etc. Erklärung findet.

Das mehrmals aus Alkohol umkrystallisirte, fein pulverisirte und bei 100° getrocknete Biuret wurde in Quantitäten von circa 10 Grm. mit einem reichlichen Ueberschusse von flüssigem Phosgen eingeschmolzen und 12 Stunden lang im Luftbade auf 60° erhitzt. Das Biuret zeigte hiernach ein ganz verändertes Aussehen, welches auf eine Einwirkung des Phosgens schliessen liess, eine Vermuthung, welche durch das, beim Oeffnen des, in einer Kältemischung stehenden Rohres, in reichlicher Menge und unter bedeutendem Drucke entströmende Chlorwasserstoffgas, gemengt mit Phosgendämpfen, bestätigt wurde. Die nach Entfernung des überschüssigen Phosgens zurückbleibende weisse, poröse Masse wurde fein gepulvert und mit kaltem Wasser angerührt, welches jedoch nur wenig auflösend darauf einzuwirken schien. In Folge dessen hinterliess auch das Filtrat beim Eindampfen nur eine geringe Menge eines amorphen weissen Körpers, welcher die Eigenschaften des ungelöst Gebliebenen besass, Ammoniaksalze dagegen nicht enthielt.

Nachdem der neugebildete Körper durch Auswaschen mit kaltem Wasser von anhaftender Salzsäure befreit worden war, löste ich denselben in viel siedendem Wasser, liess ihn durch Erkalten sich wieder abscheiden und wiederholte mit dem Ausgeschiedenen dieselbe Operation noch dreimal. Das schliesslich resultirende Product kann als ein reiner Körper angesehen und zur Analyse verwendet werden:

Dieselbe gab folgende Resultate:

1) Eine abgewogene Menge des lufttrockenen Körpers verlor bei 100° unbedeutend am Gewicht.

Digitized by Google

2) 0,343 der bei 100° getrockneten Substanz lieferte bei der Verbrennung mit Kupferoxyd: 0,324 Kohlensäure und 0,116 Wasser.

3) 0,1825 Substanz lieferte 0,170 Kohlensäure und 0,060 Wasser.

4) 0,2035 Substanz gab bei der Stickstoffbestimmung 0,522 Platin = 0,074042 Stickstoff.

5) 0,1325 Substanz gab 0,337 Platin oder 0,0478 Stickstoff in Procenten ausgedrückt.

	gefunden		berechnet für
	I.	II.	$C_5H_8N_6O_5$
C	25,74	25,95	25,86
H	3,75	3,65	3,45
N	36,37	36,08	36,20
O	34,14	34,32	34,49
	100,00	100,00	100,00.

Aus vorstehenden Zahlen würde sich für den untersuchten Körper die empirische Formel $C_5H_8N_6O_5$ berechnen.

Wie bereits erwähnt, sind die Producte der Einwirkung von Phosgen auf Biuret nur Chlorwasserstoff und jener analysirte Körper, es kann also auch hier, wenn man obige Analysen berücksichtigt, nur eine dem Harnstoff analoge Umsetzung stattgefunden haben, nämlich nach folgender Gleichung:

$$2\,(C_2H_5N_3O_2) + COCl_2 = 2\,ClH + C_5H_8N_6O_5.$$

Was die Constitution dieses Körpers anbetrifft, so dürfte es nicht schwierig sein, dieselbe bei Berücksichtigung der Bildungsweise aus dem Biuret abzuleiten.

Betrachtet man das Biuret als ein secundäres Amid, in welchem zwei Atome typischen Wasserstoffs durch zwei Carbaminsäureradikale vertreten sind, wonach die Formel wäre

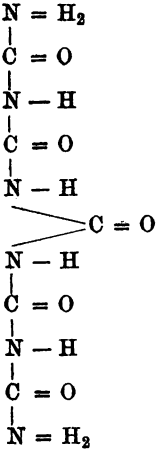
$$N\begin{cases} CO.NH_2 \\ CO.NH_2 \\ H \end{cases} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} NH_2 \\ CO \\ NH \\ CO \\ NH_2 \end{matrix}$$

so kann der fragliche Körper nur nach folgender Gleichung entstanden sein:

Digitized by Google

$$2\left\{\begin{matrix}NH_2\\CO\\NH\\CO\\NH_2\end{matrix}\right\} + COCl_2 = \left.\begin{matrix}NH_2\\CO\\NH\\CO\\NH\\NH\\CO\\NH\\CO\\NH_2\end{matrix}\right\} CO + 2\,ClH$$

Derselbe ist als eine Aneinanderlegung zweier Moleküle Biuret zu betrachten, aus denen je ein Atom Wasserstoff ausgetreten und an deren Stelle Carbonyl eingetreten ist. Es ist daher auch hier, wie bei dem Carbonyldiharnstoff, das Carbonyl, welches die Bindung der beiden Moleküle Biuret bewirkt, deshalb möchte ich diesen Körper als Carbonyldibiuret bezeichnen von der Constitution:



Das Carbonyldibiuret bildet ein lockeres, weisses, krystallinisches Pulver, welches, in heissem Wasser gelöst, beim Erkalten sich in warzenartiger Form ausscheidet, bei starker Vergrösserung ein zackig, strahliges Gefüge zeigend. In kaltem Wasser löst sich der Körper nur schwer und in geringer Menge, jedoch beträchtlicher als der Carbonyldiharnstoff, dasselbe gilt von der Löslichkeit in heissem Wasser. In Alkohol, Aether, Chloroform und

Digitized by Google

Schwefelkohlenstoff ist das Carbonyldibiuret fast vollständig unlöslich, wogegen es sich leicht und ohne Zersetzung in der Kälte in Alkalien und starken Mineralsäuren löst.

Auf dem Platinbleche erhitzt, schmilzt es und verflüchtigt sich vollständig, unter Entwickelung von Ammoniak, Kohlensäure und Dämpfen von Cyansäure.

Erhitzt man das Carbonyldibiuret vorsichtig in einem Kölbchen, so schmilzt es, entwickelt Ammoniak und Kohlensäure und als Rückstand bleibt ein Gemisch aus Harnstoff, Cyanursäure, Ammelid, welches natürlich bei stärkerem Erhitzen in die weiteren Zersetzungsproducte der Cyanverbindungen zerfällt.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Carbonyldibiuret, ohne jedoch damit eine Verbindung einzugehen, denn schon bei dem Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein Theil unverändert ab, was in noch vermehrtem Maasse stattfindet, wenn man die Säure mit einem Alkali neutralisirt; erwärmt man jedoch die Lösung, so tritt Zersetzung ein, wobei der Körper vollständig in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt.

Leitet man in eine erwärmte Lösung, in welcher noch Carbonyldibiuret suspendirt ist, einen starken Strom von salpetriger Säure, so klärt sich die Flüssigkeit sehr bald, unter Entwicklung von Kohlensäure; lässt man dann nach kurzer Einwirkung die Flüssigkeit erkalten, so scheiden sich kleine Mengen von Krystallen ab, was durch Concentriren der Lösung noch vermehrt wird. Die fraglichen Krystalle ergaben sich der Hauptmasse nach als salpetersaurer Harnstoff, gemengt mit etwas Cyanursäure und salpetersaurem Ammoniak. Bei weiterer Einwirkung der salpetrigen Säure zerfällt der Körper vollständig in Ammoniak, Kohlensäure, Stickstoff und Wasser. Es scheint daher das Carbonyldibiuret zunächst in Harnstoff, Kohlensäure und Ammoniak und bei weiterer Zersetzung erst in Stickstoff, Kohlensäure und Wasser nach folgenden Gleichungen zu zerfallen:

1) $C_5H_8N_6O_4 + 3H_2O = 2(CH_4N_2O) + 2NH_3 + 3CO_2$

2) $2(CH_4N_2O) + 2N_2O_3 = 2CO_2 + 8N + 4H_2O.$

Digitized by Google

Rauchende und concentrirte Salpetersäure bewirken, damit gekocht, dieselbe Zersetzung, Salzsäure zerlegt das Carbonyldibiuret bei anhaltendem Kochen in Kohlensäure, Ammoniak und Cyanursäure, eine Zersetzung, welche noch schneller durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine heisse Lösung herbeigeführt wird. Kalte verdünnte Kalilauge löst das Carbonyldibiuret leicht auf, ohne es zu zerlegen; erwärmt man aber die Lösung, so entwickelt sich Ammoniak und in Lösung bleibt kohlensaures und cyanursaures Kali.

Kocht man das Carbonyldibiuret mit Barytwasser bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung, so entsteht ein reichlicher Niederschlag von cyanursaurem und kohlensaurem Baryt, wogegen sich aus der Lösung nach Abscheidung des Baryts durch Kohlensäure und Verdunsten, Krystalle von Harnstoff abscheiden.

$$C_5H_8N_6O_5 + H_2O = C_3H_3O_3O_3 + CH_4N_2O + NH_3 + CO_2$$

In seinem Verhalten gegen Agentien tritt das Carbonyldibiuret ebenso indifferent auf, als der Carbonyldiharnstoff, nur mit Quecksilberoxyd giebt er analog jenem eine constante Verbindung.

Carbonyldibiuret-Quecksilberoxyd.

Diese Verbindung entsteht durch Vermischen heisser verdünnter Lösungen von Carbonyldibiuret und salpetersaurem Quecksilberoxyd, als ein weisser, voluminöser Niederschlag, welcher sich leicht durch mehrmaliges Decantiren und Auswaschen von überschüssigem salpetersauren Quecksilberoxyd befreien lässt. Auch hier geht, wie bei dem Carbonyldiharnstoff nur das Quecksilberoxyd eine Verbindung ein und nicht die Salpetersäure.

Die Analysen zweier getrennt dargestellter Präparate gaben folgende Resultate:

1) 0,1975 der bei 100° getrockneten Substanz gab 0,156 Quecksilbersulfid.

2) 0,2755 Substanz gab 0,217 Quecksilbersulfid.

Digitized by Google

In Procenten ausgedrückt:

	gefunden		berechnet
	I.	II.	$C_5H_8N_6N_5 + 3\,HgO$
HgO	73,53	73,44	73,63.

Diese Procentzahlen entsprechen einer Verbindung aus einem Molekül Carbonyldibiuret und drei Molekülen Quecksilberoxyd, mithin der Formel:

$$C_5H_8N_6O_5 + 3\,HgO.$$

Das Carbonyldibiuret-Quecksilberoxyd bildet ein weisses voluminöses Pulver, welches in kaltem, sowie in heissem Wasser vollständig unlöslich ist; Mineralsäuren lösen es leicht auf, entziehen ihm jedoch vollständig das Quecksilberoxyd. Die Zersetzungsproducte sind analog dem Carbonyldibiuret.

Einwirkung von Phosgen auf Carbonyldibiuret.

Lässt man auf fein gepulvertes Carbonyldibiuret zwei Tage lang flüssiges Phosgen bei 140—150° einwirken, so entströmt beim Oeffnen des stark abgekühlten Rohres unter beträchtlichem Drucke eine reichliche Menge Chlorwasserstoffgas, gemengt mit Phosgendämpfen, ein Beweis, dass eine neue Umwandlung durch das Phosgen stattgefunden hat. Die nach Abdestilliren des unzersetzt gebliebenen Phosgens zurückbleibende Masse wurde von Neuem fein zerrieben, mit wenig kaltem Wasser angerührt, das Ungelöste abfiltrirt, durch Auswaschen von anhaftender Salzsäure befreit und in heissem Wasser gelöst. Bei dem Erkalten der Lösung schied sich eine reichliche Menge schön ausgebildeter, glänzender, wasserheller, rhombischer Krystalle aus, welche in ihren chemischen (Reaction mit ammoniakalischer Kupferlösung) und physikalischen Eigenschaften der Cyanursäure gleichen, was auch durch die Analyse eines durch Fällung mit essigsaurem Silberoxyd dargestellten Silbersalzes bestätigt wurde.

Das Resultat derselben war folgendes:

1) 0,4055 des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,3380 Chlorsilber,

Digitized by Google

2) 0,431 Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,165 Kohlensäure und 0,0121 Wasser,

in Procenten ausgedrückt:

	gefunden	berechnet nach $C_3HAg_2O_3N_3$
C	10,44	10,50
H	0,31	0,29
Ag	62,70	62,97.

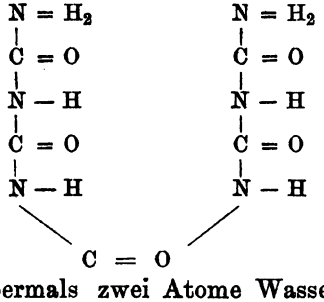
Vorstehend gefundene Procentzahlen entsprechen einem zweibasischen Silbersalz der Cyanursäure.

Das Filtrat, resp. die durch Anrühren des ursprünglichen Productes der Einwirkung von Phosgen auf Carbonyldibiuret mit kaltem Wasser erhaltene Lösung hinterliess beim Verdunsten nur einen sehr geringen Rückstand, welcher aus Spuren von Chlorammonium und Cyanursäure bestand.

Die Producte der Einwirkung des Phosgens auf Carbonyldibiuret sind somit nur Chlorwasserstoff und Cyanursäure, es kann mithin die Umsetzung nur nach folgender Gleichung stattgefunden haben:

$$C_5H_8N_6O_5 + COCl_2 = 2(C_3H_3N_3O_3) + 2ClH$$

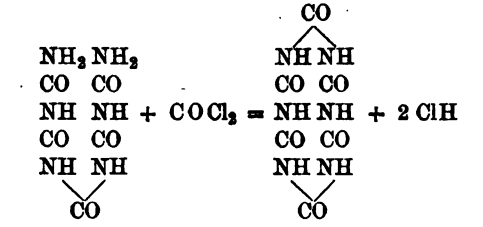
Diese Zerlegung des Carbonyldibiurets durch Phosgen in zwei Moleküle Cyanursäure, sowie die analoge des Carbonyldiharnstoffs in Dicyansäure dürften einen sichern Anhalt für die Constitution dieser beiden Säuren liefern. Das Carbonyldibiuret ist, wie oben erörtert, entstanden durch Aneinanderlagerung zweier Moleküle Biuret, zusammengehalten durch Carbonyl, welches zwei Atome Wasserstoff und zwar je eins von 2 NH_2 ersetzt hat, mithin besitzt es die Constitution



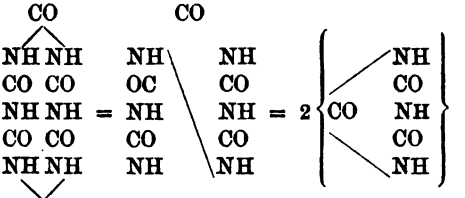
Treten jetzt abermals zwei Atome Wasserstoff aus, um

Digitized by Google

durch Carbonyl ersetzt zu werden, so liegt es wohl nahe, anzunehmen, dass hier aus den beiden noch vorhandenen Ammoniakresten NH_2 je ein Atom Wasserstoff eliminirt wird; es würde somit zunächst gewissermaassen eine Hexacyansäure entstehen, welche sich jedoch unmittelbar in zwei Moleküle Cyanursäure spaltet. Nachstehende Gleichungen werden den Vorgang versinnlichen:

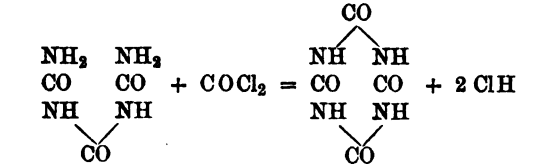
1)


Carbonyldibiuret — Hypothetische Hexacyansäure



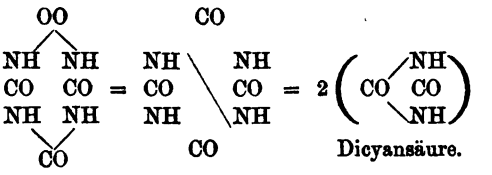
Cyanursäure

In ganz analoger Weise wirkt auch, wie bereits früher auseinandergesetzt, Phosgen auf Carbonyldiharnstoff ein, indem sich hier Chlorwasserstoff und Dicyansäure bilden, welche letztere allerdings zum grössten Theil in Cyanursäure, vermuthlich durch die hohe Temperatur, bei welcher überhaupt die Einwirkung stattfindet, umgewandelt wird. Dies geschieht jedoch erst wieder in zweiter Linie durch Zersetzung, resp. Umsetzung der zunächst entstandenen Dicyansäure, deren Bildung daher nach folgenden Gleichungen stattfinden muss:

2)


Carbonyldicarbamid — hypothetische Tetracyansäure

Digitized by Google

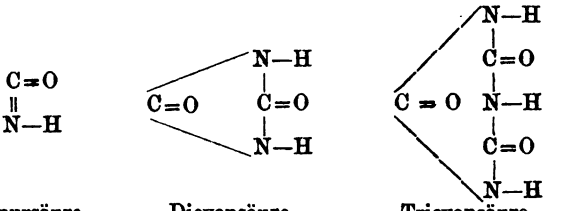


Bekanntlich hat man bereits seit längerer Zeit aus dem Umstande, dass bei verschiedenen Reactionen, sowohl die freie Cyansäure, als auch die cyansauren Salze durch Wasseraufnahme in Kohlensäure und Ammoniak zerfallen, geschlossen, dass in der Cyansäure der Kohlenstoff an Sauerstoff gebunden, mithin als Carbonyl enthalten sein müsse, so dass die Constitutionsformel derselben als

$$\begin{matrix} C = O \\ \| \\ N - H \end{matrix}$$

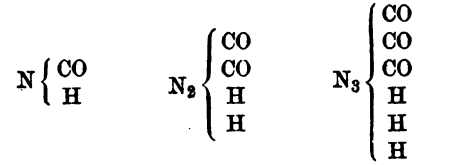
aufzufassen wäre; eine Annahme, welche man allgemein bei den Aethern der Cyansäure macht, begründet durch das Zerfallen derselben mit Alkalien in Kohlensäure und die Aminbase des betreffenden Alkoholradicals, was nur in jener Constitution eine bündige Erklärung findet. Die von mir aufgestellten Constitutionsformeln der Dicyansäure und Cyanursäure schliessen sich dieser Formel der Cyansäure als ein naturgemässer weiterer Ausbau an. An und für sich liess sich schon vermuthen, dass die der Cyansäure polymere Dicyansäure und Tricyansäure auch eng zusammenhängende, aus einander abzuleitende polymere Formeln und Constitutionen haben müssten; dieser Vermuthung ist durch die Bildung der Dicyansäure aus Carbonyldiharnstoff und die der Tricyansäure aus Carbonyldibiuret durch Einwirkung von Phosgen und die daraus sich naturgemäss ergebenden Formeln bestätigt worden. Es sind daher die Formeln der Cyansäure, Dicyansäure und Tricyansäure folgendermaassen zu schreiben:

Digitized by Google



Cyanursäure Dicyansäure Tricyansäure.

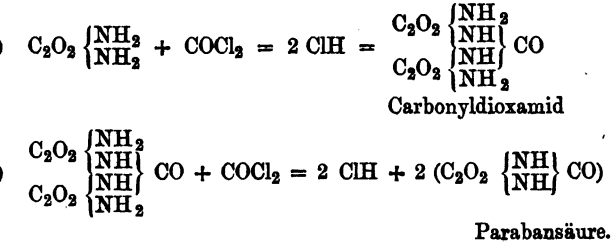
Betrachtet man die Cyansäure als ein Imid der Kohlensäure, so würde hiernach die Dicyansäure als ein zweifaches und die Tricyansäure als ein verdreifachtes Imid der Kohlensäure anzusehen sein; nach dieser Auffassungsweise, welche auch bereits eine theilweise Verbreitung gefunden hat, würden die Formeln dieser drei Säuren zu schreiben sein:



Cyansäure Dicyansäure Tricyansäure.

Einwirkung von Phosgen auf Oxamid.

Bei der Einwirkung von flüssigem Phosgen auf Oxamid vermuthete ich einen ähnlichen Vorgang wie bei dem Carbamid und Biuret, nämlich dass zunächst ein Carbonyldioxamid oder Dioxalharnstoff und in zweiter Linie durch nochmaligen Austritt von 2 Atomen Wasserstoff und Eintritt von Carbonyl Parabansäure sich bilden würde nach folgenden Gleichungen:



Carbonyldioxamid

Parabansäure.

Digitized by Google

Jedoch der Vorgang war ein ganz anderer, als ich erwartet hatte, indem nicht jene Aneinanderlagerung der Moleküle, sondern eine Spaltung des Oxamids eintrat.

Kleinere Mengen von Oxamid wurden mit Phosgen eingeschmolzen und zunächst bei 100° 12 Stunden lang im Luftbade erhitzt; da sich jedoch hierbei keinerlei Veränderung noch Einwirkung zeigte, so steigerte ich die Temperatur allmählich auf 120°, 140°, 160°, und da auch hierbei keine Zersetzung eingetreten war, auf 170—175°. Erst bei dieser Temperatur zeigte sich eine wesentliche Veränderung der Masse, indem der feste Theil des Rohrinhaltes eine bräunliche Farbe angenommen hatte. Es ist mir nur mit zwei Röhren gelungen, sie einige Zeit bei einer Temperatur von 170—175° zu erhalten, wogegen der grösste Theil derselben, trotzdem sie nur mit verhältnissmässig geringen Mengen von Oxamid und Phosgen gefüllt waren, bereits nach 15—20 Minuten der Erhitzung unter starker Detonation in ein feines Glaspulver zersprangen, ein Umstand, welcher in der bereits erwähnten Zersetzung des Oxamids seinen Grund hat. Bei dem Oeffnen des stark abgekühlten Rohres entströmte unter äusserst starkem Drucke ein Gas, welches neben Chlorwasserstoff zum grössten Theile aus Kohlenoxyd bestand.

Die zurückbleibende poröse, bräunliche Masse wurde mit wenig kaltem Wasser angerieben, auf einem Filter angesammelt und zur Entfernung der anhaftenden Salzsäure mit kaltem Wasser ausgesüsst. Das Filtrat enthielt geringe Mengen von Ammoniaksalzen; die ungelöst gebliebene Masse, löste sich beim Kochen fast vollständig bis auf wenige braune Flocken mit röthlicher Farbe, jedenfalls von anderweitigen Zersetzungsproducten herrührend, und schied sich, nachdem die Lösung mit etwas Thierkohle entfärbt worden war, beim Erkalten als ein weisses krystallinisches Pulver ab. Dasselbe wurde abfiltrirt, nochmals gelöst, durch Erkalten wieder abgeschieden, getrocknet und zur Analyse verwendet.

Dieselbe gab folgende Resultate:

Digitized by Google

1) Eine abgewogene Menge der lufttrocknen Substanz verlor bei 100° kaum merklich an Gewicht,
2) 0,107 des bei 100° getrockneten Pulvers gab bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,098 Kohlensäure und 0,040 Wasser,
3) 0,140 Substanz lieferte bei der Stickstoffbestimmung 0,379 Platin = 0,053758 Stickstoff,

in Procenten ausgedrückt:

	gefunden	berechnet nach $C_3H_6N_4O_3$
C	24,69	24,67
H	4,15	4,11
N	38,39	38,39
O	32,77	32,67
	100,00	100,00.

Diese Resultate stimmen mit der Analyse des bereits oben behandelten Carbonyldiharnstoff genau überein, es ist somit dieser Körper neben Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff das Product der Einwirkung von Phosgen auf Oxamid, und kann mithin die Umsetzung nur nach folgender Gleichung verlaufen sein:

$$2\,(C_2H_4N_2O_2) + COCl_2 = 2\,CO + 2\,ClH + C_3H_6N_4O_3.$$

Da reines Oxamid erst bei einer weit höheren Temperatur als 170—175° durch Hitze zersetzt wird, so kann es nur die Anwesenheit des Phosgens gewesen sein, welche diese Spaltung in Kohlenoxyd und Harnstoff bei jener verhältnissmässig niedrigen Temperatur veranlasst hat. Eine ähnliche Spaltung dieser Art wurde auch bereits von Williamson beim Erhitzen von trocknem Oxamid mit Quecksilberoxyd beobachtet, wobei sich Harnstoff, Quecksilber und Kohlensäure bildeten, letztere jedenfalls erst wieder aus dem zunächst ausgeschiedenen Kohlenoxyd, auf Kosten des leicht reducirbaren Quecksilberoxyds.

Einwirkung von Phosgen auf Benzamid.

Das angewendete Benzamid wurde durch Erhitzen von Benzoësäureäther mit concentrirter wässeriger Ammoniaklösung auf 100—110° in zugeschmolzenen Röhren dargestellt, eine Methode, welche ziemlich schnell und in reichlicher Menge ein reines Präparat liefert. Ich glaubte

Digitized by Google

durch Erhitzen des Benzoësäureäthers mit gesättigter alkoholischer Ammoniakflüssigkeit schneller zum Ziele zu gelangen, jedoch hatte sich hierbei selbst nach zweitägigem Erhitzen kein Benzamid gebildet, ebensowenig wirkte ein Gemisch gleicher Theile wässerigen und alkoholischen Ammoniaks ein.

10 Grm. feingepulvertes Benzamid wurden mit einem Ueberschuss von flüssigem Phosgen einige Stunden auf 160—170° erhitzt. Das Volum der Flüssigkeitsschicht hatte bedeutend zugenommen, wogegen von dem Benzamid oder vielmehr dessen Umsetzungsproducten nur verhältnissmässig wenig übrig geblieben war. Beim Oeffnen des Rohres entströmte demselben ein reichlicher Gasstrom, bestehend aus einem Gemisch von Chlorwasserstoff, Kohlensäure und Dämpfen von Benzoylchlorür. Als Rückstand blieb nach Entfernung des noch unzersetzten Phosgens eine breiige Masse, aus welcher sich beim Vermischen mit Wasser und gelindem Erwärmen, ölartige Tropfen von Benzonitril, Benzoësäure (als Zersetzungsproduct des ursprünglich vorhandenen Benzoylchlorids) und ein weisser pulverförmiger Körper ausschieden, wogegen in Lösung, ausser geringen Mengen Benzoësäure, sich beträchtliche Mengen von Chlorammonium befanden.

Die durch Wasser ausgeschiedenen festen Körper trennte ich von dem Benzonitril, wusch sie zunächst mit Wasser aus, entfernte dann die Benzoësäure mit kaltem Alkohol und löste die dann noch restirende Masse in heissem Alkohol, woraus sich beim Erkalten äusserst feine Nädelchen ausschieden.

Bei dieser Operation blieb noch eine kleine Menge eines weissen, krystallinisch aussehenden Körpers zurück, welcher sich weder in Wasser, noch in heissem Alkohol merklich löste und in seinem sonstigen Verhalten die Eigenschaften des von Cloëz[1]) dargestellten und später

[1]) Ann. Chem. Pharm. 115, 23.

Digitized by Google

noch von Engler[1]) bei Einwirkung von Brom auf Benzonitril beobachteten Kyaphenins zeigte.

Die Bildung dieses Körpers scheint jedoch nur unter ganz bestimmten Verhältnissen, welche mir noch nicht näher bekannt sind, vor sich zu gehen, denn ich habe dieselbe nur in zwei der erhitzten Röhren bemerkt, wogegen in den übrigen sieben mit Benzamid und Phosgen gefüllten Röhren, welche ich ganz auf dieselbe Weise erhitzt und behandelt hatte, kein Kyaphenin gebildet war. In Folge dessen stand mir nur eine sehr geringe Menge dieses Körpers zur Verfügung, welche, nach Feststellung der Eigenschaften etc. nur zu einer Stickstoffbestimmung ausreichte, die allerdings ganz genau mit den, dem Kyaphenin entsprechenden Mengen übereinstimmt, so dass ich keinen Zweifel an der Identität dieser beiden Körper hege.

0,1185 der bei 100° getrockneten Substanz gab 0,114 Platin = 0,0161702 Stickstoff,

	gefunden	berechnet nach C_7H_5N
N	13,64%	13,60%.

Die Analyse des aus alkoholischer Lösung nadelförmig geschiedenen Körpers gab nach mehrmaligem Umkrystallisiren folgende Resultate:

1) Eine abgewogene Menge der lufttrocknen Substanz verlor bei 100° nicht an Gewicht,
2) 0,1035 Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,255 Kohlensäure und 0,048 Wasser,
3) 0,259 Substanz gab bei der Stickstoffbestimmung 0,191 Platin = 0,027092 Stickstoff,
4) 0,129 Substanz gab 0,0955 Platin = 0,013647 Stickstoff,

in Procenten ausgedrückt:

	gefunden		berechnet
	I.	II.	nach $C_{15}H_{12}N_2O_3$
C	67,19	—	57,16
H	4,63	—	4,48
N	10,66	10,57	10,45
O	17,52	—	17,91
	100,00		100,00.

[1]) Ann. Chem. Pharm. **133**, 147.

Digitized by Google

Vorstehende Procentmengen würden der empirischen Formel $C_{15}H_{12}N_2O_3$ entsprechen, welche sich jedoch bei Berücksichtigung der Bildungsweise leicht in eine rationelle verwandeln lässt.

Sieht man zunächst ab von den anderweitigen Zersetzungsproducten des Benzamids bei der Behandlung mit Phosgen, dem Benzoylchlorür, Benzonitril, Kohlensäure und Ammoniak, welche, wie ich später erörtern werde, gleichzeitig, vielleicht auch zum Theil erst durch weitere Spaltung des untersuchten Körpers entstehen, so kann die Bildung desselben neben Chlorwasserstoff nur nach folgender Gleichung stattgefunden haben:

$$2\,(C_6H_5\,(CONH_2)) + COCl_2 = 2\,ClH + \begin{matrix} C_6H_5\,(CONH \\ C_6H_5\,(CONH \end{matrix} > CO.$$

Es würde daher dieser Körper als eine Aneinanderlegung zweier Moleküle Benzamid anzusehen sein, in denen je ein Atom Wasserstoff des Ammoniakrestes ausgetreten und diese durch Carbonyl ersetzt sind; ist es somit auch hier das Carbonyl, welches die Bindung jener beiden Moleküle Benzamid bewirkt; man kann daher diesen Körper als ein Carbonyldibenzamid bezeichnen, von der Formel:

$$\begin{matrix} C_6H_5\,(CO\,.\,N{-}H \\ C_6H_5\,(CO\,.\,N{-}H \end{matrix} > CO$$

oder man kann denselben auch als einen Harnstoff betrachten, in dem je ein Atom Wasserstoff des an Carbonyl gebundenen NH_2 durch Benzoyl ersetzt ist, mithin

$$CO \left\{ \begin{matrix} N \begin{cases} H \\ C_7H_5O \end{cases} \\ N \begin{cases} C_7H_5O \\ H \end{cases} \end{matrix} \right.$$

Ich vermuthete früher[1]) dass das, ausser dem Carbonyldibenzamid, bei Einwirkung von Phosgen auf Benzamid gebildete Benzonitril, Benzoylchlorür etc. nur wieder Zer-

[1]) Zeitschr. Chem. [2] 6, 400.

Digitized by Google

setzungsproducte jenes zunächst gebildeten Körpers seien; dies ist jedoch nicht der Fall, denn schon bei gewöhnlicher Temperatur wird ein Theil des Benzamids in jene Producte umgewandelt, ohne dass dabei Carbonyldibenzamid entsteht. Die Bildung dieses Körpers geht überhaupt erst bei höherer Temperatur vor sich; bei 125—130° hatte dieselbe noch nicht begonnen, es bedurfte dazu einer Temperatur von 150—160°. In diesem Umstande, welcher natürlich die Entstehung der übrigen Zersetzungsproducte nur noch in höherem Maasse veranlasst, ist auch der Grund zu suchen, weshalb die Ausbeute an Carbonyldibenzamid eine sehr geringe ist, neben grossen Mengen Benzoylchlorür und Benzonitril.

Es laufen somit bei der Behandlung von Benzamid mit Phosgen zwei Zersetzungen nebeneinander her, nämlich die eines, und zwar des grösseren Theiles in Benzonitril, Benzoylchlorür, Kohlensäure und Chlorammonium und die des anderen Theiles in Carbonyldibenzamid und Chlorwasserstoff nach folgenden Gleichungen:

1) $2\,(C_6H_5\,(CONH_2) + COCl_2 = 2\,ClH + \left.\begin{matrix} C_6H_5\,(CONH \\ C_6H_5\,(CONH \end{matrix}\right\rangle CO$

2) $2\,(C_6H_5\,(CONH_2) + COCl_2 = C_7H_5\left.\begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix}\right\rangle + C_7H_5N + CO_2 + NH_4Cl$

Das Carbonyldibenzamid oder der Dibenzoylharnstoff bildet feine seideglänzende, verfilzte Nadeln, welche in Wasser nur sehr wenig löslich sind, sich leichter aber in Alkohol, namentlich in siedendem lösen.

Erhitzt, schmilzt dasselbe und sublimirt ohne Zersetzung; angezündet, verbrennt es mit leuchtender, stark russender Flamme.

Concentrirte Mineralsäuren lösen das Carbonyldibenzamid in der Kälte ohne Zersetzung, dieselbe tritt erst beim Kochen ein und zwar zerfällt es dabei in Ammoniak und Benzoësäure. Verdünnte kalte Kalilauge wirkt gar nicht auf das Carbonyldibenzamid, erst bei anhaltendem Kochen wird es in Kohlensäure und Benzamid zerlegt, eine den

Digitized by Google

Harnstoffen, in welchen zwei Atome Wasserstoff durch Alkoholradikale ersetzt sind, analoge Umsetzung, indem jene in Kohlensäure und die Aminbase der betreffenden Alkoholradikale zerfallen.

In seinem Verhalten gegen Agentien tritt das Carbonyldibenzamid als ein vollständig indifferenter Körper auf, welcher weder mit Säuren, noch mit Basen Verbindungen eingeht.

Einwirkung von Phosgen auf Acetamid.

Schmilzt man Acetamid mit einem Ueberschuss von Phosgen ein, so zeigt sich schon nach sehr kurzer Zeit, ohne dass man das Rohr erwärmt, eine Veränderung, indem die ursprüngliche Durchsichtigkeit des Krystallpulvers verschwindet und an deren Stelle eine milchweisse Farbe tritt. Oeffnet man das Rohr nach einigen Tagen, so entströmt demselben unter beträchtlichem Drucke Kohlensäure, jedoch kein Chlorwasserstoffgas. Allerdings hatte eine Einwirkung des Phosgens stattgefunden, jedoch, wie sich bald herausstellte, nur in indirecter Weise und nur auf einen kleinen Theil des Acetamids, verursacht durch das, demselben anhaftende hygroskopische Wasser.

Trotzdem das Acetamid mehrere Tage über Schwefelsäure getrocknet war, liess es sich doch nicht vermeiden, dass dasselbe wieder etwas Feuchtigkeit anzog, welche zersetzend auf das Phosgen einwirkte und dadurch die Bildung geringer Mengen von salzsaurem Acetamid und Diacetamid verursacht hatte. —

Erwärmt man Acetamid mit flüssigem Phosgen eine Stunde lang auf 50°, so nimmt man eine wesentliche Veränderung wahr, die Menge der festen Substanz vermindert sich bedeutend und nimmt gleichzeitig eine röthliche Färbung an. Bei dem Oeffnen des Rohres entwich unter starkem Drucke ein Gasstrom von Kohlensäure und Chlorwassarstoff, und nach Entfernung des unzersetzten Phosgens hinterblieb ein dickflüssiges mehr breiartiges

Digitized by Google

Gemenge, aus welchem bei Zusatz von Wasser sich ein röthlicher, pulverförmiger Körper und gleichzeitig ölige Tropfen, bestehend aus Acetonitril und Acetylchlorür, abschieden.

Den festen Körper trennte ich von den flüssigen Producten, befreite ihn durch Auswaschen mit kaltem Wasser von anhaftender Salzsäure und Essigsäure, wobei sich allerdings ein Theil desselben allmählich auflöste, und löste den Rest in heissem Alkohol, woraus sich beim Erkalten nadelförmige Krystalle ausschieden, welche durch nochmaliges Umkrystallisiren sich vollständig rein erhalten liessen. — Im Filtrate befand sich, ausser freier Essigsäure, durch Zersetzung des Acetylchlorürs entstanden, eine nicht unbedeutende Menge von Chlorammonium.

Die Analyse der aus alkoholischer Lösung erhaltenen Krystallnadeln gab folgende Resultate:

1) Eine abgewogene Menge der lufttrockenen fein zerriebenen Substanz verlor bei 100° nicht an Gewicht,
2) 0,232 Substanz gab bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,353 Kohlensäure und 0,118 Wasser,
3) 0,136 Substanz gab bei der Stickstoffbestimmung 0,188 Platin = 0,02666 Stickstoff,
4) 0,150 Substanz gab 0,206 Platin = 0,2926 Stickstoff,

in Procenten ausgedrückt:

	gefunden		berechnet
	I.	II.	nach $C_5H_8N_2O_3$
C	41,49	—	41,66
H	5,65	—	5,55
N	19,60	19,51	19,44
O	33,26	—	33,35
	100,00		100,00.

Vorstehende Procentzahlen entsprechen der empirischen Formel $C_5H_8N_2O_3$.

Was die Constitution des Körpers anbetrifft, so dürfte dieselbe sich leicht bei Berücksichtigung der Bildungsweise aus obiger Formel ableiten lassen. Sieht man zunächst ab von den gleichzeitig, theilweise wohl auch erst als weitere Zersetzungsproducte des fraglichen Körpers ent-

Digitized by Google

stehenden Acetylchlorür, Acetonitril etc., so ist die Hauptumsetzung unter Bildung dieses Körpers und Chlorwasserstoffs geschehen, es ergiebt sich daher dessen Constitution von selbst aus folgender Gleichung:

$$2\,(C_2H_3ONH_2 + COCl_2 = 2\,ClH + \begin{matrix} C_2H_3O\,.\,N{-}H \\ \diagdown\!\diagup\,CO \\ C_2H_3O\,.\,N{-}H \end{matrix}$$

Es ist somit auch dieser Körper auf eine, dem Carbonyldibenzamid analoge Weise entstanden und kann dem entsprechend als Carbonyldiacetamid bezeichnet werden von der Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O\,NH \\ C_2H_3O\,NH \end{matrix}\right\} CO$$

oder auch analog dem Dibenzoylharnstoff als Diacetylharnstoff:

$$CO \left\{\begin{matrix} NH\,C_2H_3O \\ NH\,C_2H_3O. \end{matrix}\right.$$

Wenn auch ein Theil des neben dem Carbonyldiacetamid entstehenden Acetylchlorürs, des Acetonitrils, der Kohlensäure und Chlorammoniums erst weitere Zersetzungsproducte jenes Körpers sind, so entstehen dieselben doch anderntheils auch gleichzeitig, denn bereits bei mehrtägiger kalter Einwirkung von Phosgen auf Acetamid bilden sich geringe Mengen derselben, ohne dass dabei schon Carbonyldiacetamid auftritt. Die gleichzeitigen Umsetzungen verlaufen somit nach folgenden Gleichungen:

1) $2\,(C_2H_3ONH_2) + COCl_2 = C_2H_3OCl + C_2H_3N + CO_2 + NH_4Cl$

2) $2\,(C_2H_3ONH_2) + COCl_2 = 2\,ClH + \left.\begin{matrix} C_2H_3ONH \\ C_2H_3ONH \end{matrix}\right\} CO.$

Das Carbonyldiacetamid bildet luftbeständige, durchaus nicht hygroskopische, nadelförmige Krystalle, welche, vergrössert, als rhombische Säulen erscheinen. Wasser und Alkohol lösen es in der Kälte nur langsam auf, schneller und grössere Mengen beim Erwärmen.

Erhitzt, sublimirt das Carbonyldiacetamid ohne Zersetzung, nach vorhergehendem Schmelzen. Angezündet, verbrennt es mit leuchtender, russender Flamme.

Digitized by Google

Alkalien und concentrirte Säuren zerlegen es beim Erhitzen in einer dem Carbonyldibenzamid entsprechenden Weise.

Auch in seinem Verhalten gegen Agentien verhält sich das Carbonyldiacetamid, analog jenem, als vollkommen indifferenter Körper.

Als Resultate der vorstehenden Untersuchung über die Einwirkung des flüssigen Phosgens auf einige Amide, ergiebt sich, dass dieselbe in einer anscheinend typischen Weise stattfindet, indem das Phosgen eine Aneinanderlagerung zweier Moleküle des betreffenden Amids durch Ausscheidung je eines Atomes Wasserstoff der vorhandenen Ammoniakreste und deren Ersatz durch Carbonyl bewirkt.

Wenn sich auch diese Umsetzungsweise nicht hat auf das Oxamid übertragen lassen, ein Umstand, der in dem vorherigen Zerfallen dieses Körpers eine Erklärung findet, so sind doch das Carbonyldicarbamid, das Carbonyldibenzamid, das Carbonyldiacetamid und das Carbonyldibiuret so prägnante Beispiele dieser Umbildungsweise der Amide, dass ich nicht bezweifle, dass dieselbe noch bei einer weit grösseren Anzahl von Amiden sich wird nachweisen lassen, und dass man im Stande sein wird, weitere Körper dieser Art darzustellen.

Untersuchungen über die Verbindungen des Tantals[1]);

von

R. Hermann.

1) Ueber die Proportionen, in welchen sich die Metalle der Tantal-Gruppe mit Sauerstoff vereinigen.

Durch frühere Untersuchungen wurde bereits nachgewiesen, dass sich Niobium und Ilmenium mit Sauerstoff

[1]) In dieser Abhandlung gelten die alten Atomgewichte: O = 100 etc. (D. Red.)

Digitized by Google

in den Proportionen: 1, $1^1/_2$, 2, $2^1/_2$ und 3 vereinigen. Es war daher auffallend, dass vom Tantal, welches doch offenbar mit Niobium und Ilmenium zu einer und derselben Metallgruppe gehört, bisher nur zwei Verbindungen mit Sauerstoff bekannt sind, welche durch die Formel TaO_2 und Ta_2O_5 ausgedrückt wurden.

Diese Verschiedenheit kann aber als beseitigt betrachtet werden, da sich nachweisen lässt, dass auch das Tantal sich nicht blos in zwei, sondern, ebenso wie das Niobium und Ilmenium, in fünf verschiedenen Proportionen mit dem Sauerstoff vereinigt.

Diese Verbindungen sind:

Nioboxyd Ilmenoxyd Tantaloxyd	RO
Unterniobige Säure Unterilmenige Säure Untertantalige Säure	R_2O_3
Niobige Säure Ilmenige Säure Tantalige Säure	RO_2
Unterilmensäure Untertantalsäure	R_2O_5
Niobsäure Tantalsäure	RO_3

2) Ueber das Atom-Gewicht des Tantals.

Marignac wählte zu der Bestimmung des Atom-Gewichts des Tantals das Untertantal-Kaliumfluorid ($2KFl + Ta_2Fl_5$) und berechnete dasselbe aus der Proportion von schwefelsaurem Kali und Untertantalsäure, welche diese Verbindung bei der Zersetzung durch Schwefelsäure erzeugte.

Dazu muss aber bemerkt werden, dass diese Proportionen nicht ganz constant sind.

Marignac erhielt als Mittel mehrerer Versuche:

Untertantalsäure 56,59,
Schwefelsaures Kali 44,29,
Atom-Gewicht des Tantals 1141,4.

Digitized by Google

Berzelius erhielt:

Untertantalsäure 56,99,
Schwefelsaures Kali 43,51,
Atom-Gewicht des Tantals 1161,3.

Die Zahlen 1141,4 und 1161,3 weichen also beträchtlich von einander ab.

Dagegen erhält man sehr gut übereinstimmende Zahlen, wenn man bei der Berechnung des Atomgewichts des Tantals von der Menge des Fluors ausgeht, welche nach den Analysen von Berzelius und Marignac mit dem Tantale verbunden waren. Ersetzt man dieses Fluor durch Sauerstoff, so würden 100 Theile Untertantalsäure bestehen aus:

	Tantal	Sauerstoff
Berzelius:	81,49	18,51
Marignac:	81,51	18,49.

Das nach diesen Proportionen berechnete Atomgewicht des Tantals würde betragen:

Nach den Versuchen von Berzelius: 1100,61
„ „ „ „ Marignac: 1102,07.

Nach diesen Versuchen habe ich das Atomgewicht des Tantals zu 1100 angenommen. Sauerstoff = 100; oder zu 176, Wassertoff = 1.

3) Versuche zur Darstellung von Tantal, sowie über das Atomvolum des Tantals.

Berzelius reducirte Kalium-Tantalfluorid durch Kalium und erhielt dabei ein schwarzes Pulver, von dem 100 Theile beim Erhitzen an der Luft höchstens 17 Theile Sauerstoff aufnahmen, während 100 Theile Tantal 22,72 Theile Sauerstoff aufnehmen müssten, um Untertantalsäure zu bilden.

H. Rose reducirte Natrium-Tantalfluorid durch Natrium und erhielt dabei ein schwarzes Pulver, von dem 100 Theile aber nur 12,8 Theile Sauerstoff aufnahmen.

Bei vorstehenden Versuchen hatten sich demnach in verschiedenen Proportionen zusammengesetzte Gemenge von Tantal und Tantaloxyd gebildet.

Nach H. Rose soll das specifische Gewicht des Tan-

Digitized by Google

tals 10,77 betragen. Das Atomvolum des Tantals wäre demnach: $\frac{1100}{10,77} = 102,2$. Dasselbe würde den Atomvolumen von Niobium, Ilmenium und Zinn nahe kommen.

Dieselben betragen nämlich:

Ilmenium	109,6
Niobium	108,1
Tantal	102,2
Zinn	100,8.

4) Tantal-Aluminium.

Marignac reducirte Kalium-Tantalfluorid durch Aluminium. Nach der Behandlung des Regulus mit Salzsäure blieb ein graues Metallpulver zurück mit dem specifischen Gewichte von 7,02.

Das Tantal-Aluminium wurde nicht durch kochende Salzsäure, wohl aber von Flusssäure und beim Zusammenschmelzen mit saurem schwefelsauren Kali gelöst.

Seine Zusammensetzung war:

Tantal	70,50
Silicium	1,87
Aluminium	27,27
	99,64.

5) Tantaloxyd (TaO).

Bei meinen Versuchen entstand bei dem Zusammenschmelzen von Kalium-Tantalfluorid mit Kalium, unter einer Decke von Chlorkalium, in einem gut verschlossenen Tiegel aus Schmiedeeisen, eine schwarze Salzmasse, die bei der Behandlung mit Wasser und nach wiederholtem Auskochen mit Kalilauge, ein schwarzes Pulver hinterliess, welches aus einem Gemenge von Tantal und Tantaloxyd bestand.

Letzteres wurde von dem schweren Tantal durch Abschlämmen geschieden und über Schwefelsäure getrocknet.

Das Tantaloxyd bildete ein schwarzes abfärbendes Pulver. Sein specifisches Gewicht betrug 7,35.

Beim Erhitzen an der Luft verglimmte es wie Zunder und verbrannte, unter Abgabe von etwas Wasser, zu Untertantalsäure.

Digitized by Google

Flusssäure löste das Tantaloxyd, unter Entwicklung von Wasserstoffgas, zu einer farblosen Flüssigkeit, aus welcher Fluorkalium Untertantal-Kaliumfluorid ($2\,KFl + Ta_2Fl_5$) in zarten Krystallnadeln abschied.

Bei der Analyse wurden 100 Theile Tantaloxyd in einer kleinen Glaskugel in einem Strome von trockner Luft erhitzt und das Wasser durch Chlorcalcium condensirt.

Man erhielt dabei 2,39 Theile Wasser und 108,1 Theile Untertantalsäure. Da diese 88,10 Tantal enthalten, so bestand die Verbindung aus:

Tantal	88,10
Sauerstoff	9,51
Wasser	2,39
	100,00.

Oder im wasserfreien Zustande aus:

Tantal	90,26
Sauerstoff	9,74
	100,00.

Eine solche Verbindung entspricht der Formel TaO, welche giebt:

			Berechnet
Ta	=	1100	91,67
O	=	100	8,33
		1200	100,00.

6) Untertantalige Säure (Ta_2O_3).

Untertantalige Säure (Ta_2O_3) ist im Columbite enthalten und vertritt in diesem Minerale Nb_2O_3 und Il_2O_3.

Sie lässt sich aus diesem Minerale nicht unverändert abscheiden, da sie sich sowohl beim Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali, als auch beim Digeriren von feinem Pulver von Columbit mit einem Gemenge von concentrirter Flusssäure und Schwefelsäure zu Untertantalsäure (Ta_2O_5) umwandelt.

Die Gegenwart von untertantaliger Säure im Columbite von Bodenmais lässt sich aber durch die Gewichts-Zunahme nachweisen, welche seine Bestandttheile beim Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali erleiden.

Die Zusammensetzung des Columbits von Bodenmais ist:

Digitized by Google

		Sauerstoff	Gef. Prop.	Ang. Prop.
Zinnsäure	0,36			
Untertantalige Säure (Ta_2O_3)	24,23	2,91		
Unterniobige Säure (Nb_2O_3)	36,93	6,41	12,83	3,00	3,00
Unterilmenige Säure (Il_2O_3)	18,84	3,51		
Eisenoxydul	14,11	3,13		
Manganoxydul	4,13	0,92	4,55	1,06	1,00
Talkerde	1,27	0,50		
Kupferoxyd	Spur			
	99,99.			

Die Zusammensetzung des Columbits entspricht daher der Formel: $RO + R_2O_3$; $RO = (FeO, MnO)$; $R_2O_3 = (Ta_2O_3, Nb_2O_3, Il_2O_3)$.

100 Theile dieses Columbits wurden mit saurem schwefelsauren Kali geschmolzen und die Metallsäuren so lange ausgewaschen, als das Waschwasser noch auf Schwefelsäure reagirte. Die geglühten eisenhaltigen Metallsäuren wogen 85,76 Theile.

Die hiervon abgelaufene Flüssigkeit wurde durch Ammoniak gefällt. Der geglühte Niederschlag von Eisenoxyd und Manganoxyduloxyd wog 16,60 Theile.

Die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit gab mit phosphorsaurem Ammoniak eine geringe Fällung, welche 1,27 Theile manganhaltige Magnesia enthielt.

Man erhielt also aus 100 Theilen Columbit:

Eisenhaltige Metallsäuren	85,76 Theile
Eisenoxyd und Manganoxyduloxyd	16,60 „
Manganhaltige Magnesia	1,27 „
	103,63 Theile.

Da in diesen Niederschlägen, wie aus vorstehender Analyse des Columbits erhellt, 14,11 Theile Eisenoxyd und 4,13 Manganoxydul enthalten waren, so brauchen diese nur 1,883 Sauerstoff, um sich in Fe_2O_3 und Mn_3O_4 umzubilden. Es bleibt demnach ein Ueberschuss von 1,747 Sauerstoff, welcher auf Rechnung der Umbildung der untertantaligen Säure in Untertantalsäure zu setzen ist.

Da nun bei dieser Umbildung 2500 Theile untertantalige Säure 200 Sauerstoff aufnehmen, so würden die in 100 Theilen Columbit von Bodenmais enthaltenen

Digitized by Google

24,23 Theile untertantalige Säure zu dieser Umwandlung 1,98 Theile Sauerstoff brauchen; eine Quantität, welche der beobachteten Gewichtszunahme von 1,747 Theilen Sauerstoff nahe kommt.

Es war jetzt noch zu untersuchen, ob sich die untertantalige Säure nicht vielleicht durch Auflösen des Columbits bei niedriger Temperatur im unveränderten Zustande abscheiden lasse.

Feines Pulver von Columbit von Bodenmais wurde mit seiner doppelten Menge Fluornatrium gemengt, mit concentrirter Schwefelsäure zu einem dünnen Brei angerührt und 24 Stunden lang bei mässiger Wärme digerirt. Nach dieser Zeit war die Masse erstarrt und löste sich nun in warmem Wasser vollständig auf.

Man übersättigte diese Lösung mit doppelt kohlensaurem Natron und wusch den Niederschlag aus.

Der noch nasse Niederschlag wurde mit Salzsäure behandelt und nochmals ausgewaschen.

Die Metallsäuren wurden jetzt in Flusssäure gelöst und die Lösung mit Fluorkalium versetzt.

Es bildete sich dabei ein Niederschlag zarter Krystallnadeln.

100 Theile dieses Niederschlags wurden mit Schwefelsäure eingedampft. Man erhielt dabei:

Untertantalsäure	45,60 Theile	mit 37,16	Tantal
Schwefelsaures Kali	51,33 „	„ 23,04	Kalium
Silicium und Fluor	39,80.		

Andere 100 Theile dieses Fluorids wurden mit doppelt kohlensaurem Natron gekocht. Der ausgewaschene Niederschlag wog geglüht 54,65 Theile.

Dieser Niederschlag wurde mit Schwefelsäure eingedampft und der Rückstand mit kochendem Wasser behandelt.

Dabei löste sich etwas schwefelsaures Natron, dessen Natron von der Tantalsäure gebunden worden war. Die Menge dieses Natrons betrug 2,50 Theile.

Obige, durch kohlensaures Natron bewirkten 54,65 Theile Niederschlag bestanden daher aus:

Digitized by Google

Untertantalsäure	45,60 Theile
Natron	2,50 „
Kieselsäure	6,55 „
	54,65.

Da nun diese 6,55 Theile Kieselsäure dem Fluoride als Kaliumsiliciumfluorid beigemengt waren, so würde dieses bestanden haben aus:

Silicium	3,16
Kalium	7,74
Fluor	11,04.

Diese sind von obiger Zusammensetzung des gemengten Fluorids abzuziehen. Man erhält dabei:

Tantal	37,16		37,16 Tantal
Kalium	23,04 —	7,74 Kalium	Rest 15,30 Kalium
Fluor und Silicium	39,80 —	(3,16 Silicium + 11,04 Fluor)	25,60 Fluor
	100,00		78,06.

Das reine Kaliumtantalfluorid bestand daher in 100 Theilen aus:

Tantal	47,60
Kalium	19,60
Fluor	32,80
	100,00.

Durch Lösen des Columbits von Bodenmais in einem Gemenge von Flusssäure und Schwefelsäure hatte sich daher aus der untertantaligen Säure ein Kaliumtantalfluorid gebildet, dessen Zusammensetzung nur wenig von der des Untertantalkaliumfluorids abwich; denn dieses hat folgende Zusammensetzung:

		Berechnet	Aus Columbit
2 Ta =	2200	45,70	47,60
2 K =	978	20,31	19,60
7 Fl =	1636,6	33,99	32,80
	4814,6.	100,00.	190,00.

Bei dieser Gelegenheit muss ich noch eine irrige Angabe berichtigen, die ich bei Gelegenheit meiner Untersuchungen über die Zusammensetzung der Columbite gemacht habe. Ich habe nämlich gesagt, dass ich bei einem nach vorstehendem Verfahren ausgeführten Versuche ein Kaliumtantalfluorid erhalten habe, welches bestehe aus:

Digitized by Google

Tantal	55,17
Kalium	16,19
Fluor	28,64
	100,00.

Diese irrigen Zahlen enstanden durch den Umstand, dass mir damals noch nicht bekannt war, dass beim Behandeln eines Gemenges von Kaliumtantalfluorid mit doppelt kohlensaurem Natron natronhaltige Tantalsäure gefällt wird. Der Gehalt dieses Niederschlags an Kieselsäure wurde daher zu hoch gefunden und in Folge davon eine fehlerhafte Zusammensetzung des Kaliumtantalfluorid erhalten.

Die Quantität der in den Columbiten enthaltenen untertantaligen Säure ist sehr schwankend. Es enthalten nämlich:

Columbit von	Bodenmais	24,23 p.C.
„	Haddam	11,77 „
„	Grönland	0,56 „

Was die Entstehung der untertantaligen Säure anlangt, so vermuthe ich, dass sie sich durch reducirende Einwirkungen auf untertantalsaures Eisen- oder Manganoxydul bilde, nach der Gleichung:

$$RO + Ta_2O_5 - 2\,O = RO + Ta_2O_3.$$

Die berechnete Zusammensetzung der untertantaligen Säure ist:

		Berechnet
2 Ta =	2200	88,00
3 O =	300	12,00
	2500	100,00.

7) Tantalige Säure (TaO_2).

Nach Berzelius bildet sich tantalige Säure durch heftiges Glühen von Tantalsäure im Kohlentiegel.

Dabei entstand eine ungeschmolzene, poröse, dunkelgraue Masse, welche das Glas ritzte und welche ein dunkelbraunes Pulver gab, das die Elektricität nicht leitete.

Die tantalige Säure zersetzte das Wasser nicht und oxydirte sich auch nicht bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft. Dagegen nahm sie beim Erhitzen Sauerstoff auf und verglimmte zu Untertantalsäure (Ta_2O_5).

Digitized by Google

100 Theile tantalige Säure nahmen dabei nach den Versuchen von Berzelius 3,5—4,2 Theile Sauerstoff auf und bildeten 103,5—104,2 Theile Untertantalsäure.

Die tantalige Säure ist daher nach der Formel TaO_2 zusammengesetzt, welche giebt:

		Berechnet	Berzelius	
			a.	b.
1 Ta	1100	84,62	84,36	84,90
2 O	200	15,38	15,64	15,10
	1300	100,00	100,00	100,00.

Tantalige Säure kommt auch in der Natur vor. Nach Berzelius enthält der sogenannte Tantalit mit zimmtbraunem Pulver und dem hohen spec. Gew. von 7,93, tantalige Säure.

8) Untertantalsäure (Ta_2O_5).

Untertantalsäure bildet sich:

1) Beim Erhitzen von Tantaloxyd, untertantaliger Säure, tantaliger Säure oder Schwefeltantal an der Luft.
2) Beim Zersetzen von Untertantalchlorid (Ta_2Cl_5) durch Wasser.
3) Beim Lösen von Tantaloxyd, untertantaliger Säure oder tantaliger Säure in Flusssäure, Eindampfen der Fluoride mit Schwefelsäure und Glühen des Rückstandes.

Untertantalsäure wird gewöhnlich erhalten durch Schmelzen der Columbite von Bodenmais oder Haddam mit saurem schwefelsauren Kali und Behandeln der Schmelze mit heissem Wasser. Dabei bleiben Metallsäuren ungelöst. Dieselben werden in Flusssäure gelöst und durch Zusatz von Fluorkalium das schwer lösliche Untertantal-Fluorkalium von den leichter löslichen unterilmenigen und unterniobigen Kaliumfluoriden geschieden.

Nach dem Eindampfen des Untertantal-Kaliumfluorids mit Schwefelsäure, Auswaschen und Glühen hinterbleibt Untertantalsäure.

Digitized by Google

Die Zusammensetzung der Untertantalsäure ergiebt sich am Genausten auf folgende Weise.

Man löse 100 Theile Untertantal-Kaliumfluorid in verdünnter Schwefelsäure, verdampfe die Lösung zur Trockne und erhitze so lange, bis alle Flusssäure verjagt ist. Dabei bilden sich Untertantalsäure und schwefelsaures Kali, deren Gewicht bestimmt wird.

Aus der Quantität des schwefelsauren Kalis berechne man das in der Verbindung enthalten gewesene Fluorkalium und addire diese Quantität zu der Menge der erhaltenen Untertantalsäure.

Zieht man jetzt diese Summe von der Zahl 100 ab, so erhält man eine Differenz, die, mit der Zahl 1,747 multiplicirt, die Quantität von Fluor giebt, welche mit dem Tantale vereinigt war.

Berechnet man endlich aus dieser Menge von Fluor das Aequivalent von Sauerstoff und zieht man diesen von der erhaltenen Menge von Untertantalsäure ab, so erhält man die Menge von Tantal, welche sowohl in der Untertantalsäure, als auch in 100 Theilen Untertantal-Kaliumfluorid enthalten waren.

Berechnen wir nun nach dieser Methode die von Berzelius, Marignac und mir ausgeführten Analysen des Untertantal-Kaliumfluorids.

Berzelius erhielt:

Untertantalsäure	56,99		
Schwefelsaures Kali 43,51	= 28,88	Fluorkalium	
	85,87		
Differenz 14,13 . 1,747	= 24,68	Fluor =	
	10,55	Sauerstoff.	
	100,00.		

Marignac erhielt:

Untertantalsäure	56,59		
Schwefelsaures Kali 44,29	= 29,39	Fluorkalium	
	85,98		
Differenz 14,02 . 1,747	= 24,49	Fluor =	
	10,47	Sauerstoff.	
	100,00.		

Digitized by Google

Ich erhielt:

Untertantalsäure		55,83		
Schwefelsaures Kali	45,00	= 29,85	Fluorkalium	
		85,68		
Differenz	14,32 . 1,747	= 25,02	Fluor =	
		10,70	Sauerstoff.	
		100,00.		

Die Untertantalsäure bestand daher aus:

	Berzelius.	Marignac.	Nach m. Vers.
Tantal	46,44	46,12	45,13
Sauerstoff	10,55	10,47	10,70
	56,99	56,59	55,83.

Oder in 100 Theilen aus:

	Berzelius.	Marignac.	Nach m. Vers.
Tantal	81,49	81,51	80,84
Sauerstoff	18,51	18,49	19,16
	100,00	100,00	100,00.

Nach Untertantal-Chlorid berechnet, würde die Untertantalsäure nach den Versuchen von H. Rose und mir folgende Zusammensetzung haben:

	H. Rose	Nach m. Versuch
Tantal	49,255	49,005
Chlor	50,745	50,995
	100,000	100,000.

Ersetzt man das Chlor durch Sauerstoff, so würde die Untertantalsäure bestehen aus:

Tantal	49,255	49,005
Sauerstoff	11,447	11,503
	60,702	60,508.

Oder in 100 Theilen aus:

Tantal	81,15	80,99
Sauerstoff	18,85	19,01
	100,00	100,00.

Alle diese Analysen führen zu einer Zusammensetzung der Untertantalsäure, welche der Formel Ta_2O_5 entspricht. Diese giebt:

			aus $2\,KFl + Ta_2Fl_5$.			aus Ta_2Cl_5.	
	Ber.	Berzel.	Marign.	N. m. Vers.	H. Rose.	N. m. Vers.
2 Ta = 2200	81,48	81,49	81,51	80,84	81,15	80,99
5 O = 500	18,52	18,51	18,49	19,16	18,85	19,01
2700	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Digitized by Google

Es ist diese aus Columbit von Bodenmais und Haddam dargestellte Untertantalsäure (Ta_2O_5), mit welcher Marignac seine Untersuchungen der Tantal-Verbindungen ausführte, während H. Rose dazu Tantalsäure (TaO_3) verwandte, welche aus Tantalit von Kimito bereitet worden war. Dieser Umstand erklärt manche Differenzen, welche sich in den Angaben von Rose und Marignac nachweisen lassen, und die namentlich bei den Analysen des tantalsauren Natrons und des Kalium-Tantalfluorids sehr auffallend hervortreten. Diese Verbindungen bestanden nämlich aus:

Tantalsaures Natron.

	Marignac	H. Rose
Tantalsäure	65,35	63,05
Natron	12,31	11,74
Wasser	22,34	25,21
	100,00	100,00.

Kalium-Tantalfluorid.

	Marignac	H. Rose
Tantal	46,31	40,96
Kalium	19,85	20,60
Fluor	33,84	38,44
	100,00	100,00.

Wir werden später die wahre Zusammensetzung dieser Verbindungen kennen lernen.

9) Tantalsäure (TaO_3).

Die Tantalsäure findet sich im Tantalite. Zu ihrer Darstellung wird feines Pulver von Tantalit mit seiner sechsfachen Menge von saurem schwefelsauren Kali in glühenden Fluss gebracht und die Mischung so lange erhitzt, bis eine klare Auflösung entstanden ist. Die Schmelze wird hierauf mit heissem Wasser behandelt, wobei die Metallsäuren ungelöst bleiben.

Dieselben enthalten stets viel Zinnsäure und manchmal auch Wolframsäure. Zur Entfernung der letzteren ist eine Digestion mit Schwefelammonium nicht ausreichend. Am besten thut man daher, die Metallsäuren nach der Angabe von H. Rose mit ihrem sechsfachen

Digitized by Google

Gewichte eines Gemenges aus gleichen Theilen Schwefel und kohlensaurem Natron zu schmelzen und die Schwefelsalze des Zinns und Wolframs mit Wasser auszuziehen. Dabei löst sich aber zu gleicher Zeit eine nicht unbeträchtliche Menge von Tantalsäure als tantalsaures Natron auf. Man schlage daher die Schwefelmetalle zusammen mit der gelösten Tantalsäure durch Salzsäure nieder und digerire diesen Niederschlag mit Schwefelammonium. Dabei lösen sich jetzt die blossgelegten Schwefelverbindungen von Zinn und Wolfram leicht auf, während die Tantalsäure ungelöst bleibt und mit der zuerst erhaltenen vereinigt werden kann.

Die in den Schwefelalkalien unlöslichen Metallsäuren löse man in Flusssäure und versetze diese Lösung mit Fluorkalium.

Dabei scheidet sich Tantal-Kaliumfluorid ($KFl + TaFl_5$) in zarten Krystallnadeln ab, während titanhaltiges Unterilmen-Kaliumfluorid ($KFl + IlFl_2 + aq$) + n($KFl + TiFl_2 + aq$) in Lösung bleibt und beim Verdunsten derselben in blättrigen Krystallen erhalten wird.

Bei der Analyse des Tantal-Kaliumfluorids wurden folgende Resultate erhalten:

H. Rose erhielt:

Tantalsäure	53,18		
Schwefelsaures Kali 45,87	= 30,45	Fluorkalium	
	83,63		
Differenz 16,37 . 1,747	= 28,55	Fluor =	
	100,00.	12,22	Sauerstoff.

Ich erhielt:

Tantalsäure	53,57		
Schwefelsaures Kali 46,66	= 30,90	Fluorkalium	
	84,47		
Differenz 15,53 . 1,747	= 27,02	Fluor =	
	100,00.	11,55	Sauerstoff.

Die Tantalsäure bestand demnach aus:

Tantal	40,96	42,02
Sauerstoff	12,22	11,55
	53,18	53,57.

Digitized by Google

Oder in 100 Theilen aus:

		Berechnet	H. Rose	Nach m. Vers.
1 Ta	1100	78,57	77,03	78,44
3 O	300	21,43	22,97	21,56
	1400	100,00	100,00	100,00.

Bis jetzt ist noch keine Methode bekannt, Untertantalsäure in Tantalsäure umzuwandeln. Ich habe vergebens versucht, diese Umwandlung durch Schmelzen von Untertantalsäure mit einem Gemenge von Kalihydrat, Salpeter und mangansaurem Kali zu bewirken. Doch scheint sich unter besonders günstigen Umständen bei der Darstellung von Untertantal-Chlorid (Ta_2Cl_5) nebenbei auch Tantalchlorid ($TaCl_3$) zu bilden. Diess geht nämlich aus der von Deville neuerdings angegebenen Dampfdichte des Tantalchlorids von 185 hervor. Eine solche Dampfdichte entspricht einem Gemenge von $Ta_2Cl_5 + 2\ TaCl_3$.

Wir finden nämlich:

1 Vol. Tantal = 176
5½ „ Chlor = 195,25
371,25
$\frac{371,25}{2} = 185,6.$

10) Verbindungen der Säuren des Tantals mit Basen.

A. Verbindungen der Untertantalsäure (Ta_2O_5) mit Basen.

a. Verbindungen der Untertantalsäure mit Kali.

1) ⁴/₅ untertantalsaures Kali.

Diese Verbindung entsteht durch Schmelzen von Untertantalsäure mit ihrer 2—5fachen Menge Kalihydrat und Concentriren der klaren Lösung über Schwefelsäure im leeren Raume.

Nach Marignac krystallisirt das Salz aus der syrupdicken Lösung in schiefen rhombischen Prismen der Combination ∞ P. (∞ P ∞). 2 P ∞. + P. oP. ∞ P: ∞ P 109°; oP: ∞ P 94° 20′; oP: + P 45° 15′.

Das Salz war nach der Formel $4\,KO + 3\,Ta_2O_5 + 16$ aq. zusammengesetzt, und bestand aus:

Digitized by Google

$3\,Ta_2O_5$	= 8100	66,10	65,60
4 KO	= 2356	19,22	19,58
16 aq.	1800	14,68	17,87
	12256	100,00	100,05.

Das 16fach gewässerte $^4/_3$ untertantalsaure Kali ist homöomorph mit dem 16fach gewässerten $^4/_3$ unterniobigsauren Kali ($4\,KO + 3\,Nb_2O_3 + 16$ aq.), dessen Abmessungen nach Marignac ergaben:

$\infty P\ 109^0$; oP: $\infty P\ 94^0\ 30'$; oP: $(2P\infty)\ 132^0\ 10'$.

2) Einfach untertantalsaures Kali.

Wenn man vorstehendes Salz glüht und hierauf in Wasser zertheilt, so wird ihm nach Marignac genau $^1/_4$ Kali entzogen. Das dabei entstehende unlösliche Kalisalz ist daher untertantalsaures Kali $= KO + Ta_2O_5$.

b. Verbindungen der Untertantalsäure mit Natron.

Wenn man Kalium-Tantalfluoride in Wasser löst und zu dieser heissen Lösung Natronhydrat in Ueberschuss setzt, so werden die Säuren des Tantals gefällt und lösen sich nicht in dem überschüssigen Natronhydrate auf, wie diess mit den Säuren des Niobiums und Ilmeniums der Fall ist.

Um die Säuren des Tantals mit Natron zu verbinden, müssen sie mit Natronhydrat oder kohlensaurem Natron geschmolzen werden.

1) $^4/_3$ untertantalsaures Natron.

Wird durch Schmelzen von Untertantalsäure mit überschüssigem Natronhydrat oder kohlensaurem Natron, Entfernen des überschüssigen Natrons durch Ausziehen mit Wasser, Lösen des rückständigen untertantalsauren Natrons in kochendem Wasser und Krystallisiren erhalten.

Das $^4/_3$ untertantalsaure Natron bildet nach Marignac optisch einaxige hexagonale Krystalle der Combination oP. P; oP: P $124^0\ 14'$.

Seine Zusammensetzung entsprach der Formel

$$4\,NaO + 3\,Ta_2O_5 + 24\ aq.$$

Digitized by Google

		Berechnet	Marignac
3 Ta_2O_5	8100	65,59	65,35
4 NaO	1550	12,55	12,31
24 aq.	2700	21,86	22,34
	12350	100,00	100,00.

2) Einfach untertantalsaures Natron.

Nach Marignac entzieht Wasser dem geglühten $^4/_3$ untertantalsaurem Natron $^1/_4$ seines Natrongehaltes, worauf einfach untertantalsaures Natron ($NaO + Ta_2O_5$) ungelöst bleibt.

B. Verbindungen der Tantalsäure mit Basen.

a. Verbindungen der Tantalsäure mit Kali.

$1^1/_2$ tantalsaures Kali.

H. Rose schmolz die aus Tantalit erhaltene Tantalsäure mit überschüssigem Kalihydrat und wusch das Salz mit Weingeist. Die Verbindung bestand aus:

Tantalsäure	65,36
Kali	20,07
Wasser	14,57
	100,00.

Bei meinen Versuchen wurde Tantalsäure aus Tantalit mit Kalihydrat geschmolzen und die klare Lösung anfänglich über freiem Feuer und zuletzt über Schwefelsäure im leeren Raume verdunstet.

Aus der syrupdicken Lösung krystallisirte das Salz in kleinen prismatischen Krystallen. Dieselben bestanden aus:

Tantalsäure	65,44
Kali	19,25
Wasser	15,31
	100,00.

Die auf beiden Wegen erhaltenen Verbindungen hatten also gleiche Zusammensetzung und entsprachen der Formel: $2\,KO + 3\,TaO_3 + 8$ aq.

		Berechnet	H. Rose.	Nach m. Vers.
3 TaO_3	3900	65,25	65,36	65,44
2 KO	1178	19,70	20,07	19,25
8 aq.	900	15,05	15,57	15,31
	5978	100,00	100,00	100,00.

Digitized by Google

b. Tantalsäure und Natron.

1) 15fach gewässertes $1^1/_2$ tantalsaures Natron.

Wird durch Schmelzen von Tantalsäure mit Natronhydrat, Entfernen des überschüssigen Natrons durch Ausziehen mit Wasser, Lösen des Rückstandes in kochendem Wasser und Krystallisiren erhalten.

Hexagonale Tafeln von der Zusammensetzung:

$$2\,NaO + 3\,TaO_3 + 15\,aq.$$

$3\,TaO_3$	4200	63,05	63,05
$2\,NaO$	775	11,63	11,74
15 aq.	1687,5	25,32	25,21
	6662,5	100,00	100,00.

2) 8fach gewässertes $1^1/_2$ tantalsaures Natron.

Wenn man eine heisse Auflösung von vorstehender Verbindung mit Natronhydrat versetzt, so schlägt sich ein weisses Pulver nieder, welches sehr schwer löslich ist in einer Flüssigkeit, welche überschüssiges Natronhydrat enthält. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure bestand diese Verbindung aus: $2\,NaO + 3\,TaO_3 + 8\,aq.$

		Berechnet	Gefunden
$3\,TaO_3$	4200	71,50	72,16
$2\,NaO$	775	13,19	12,65
8 aq.	900	15,31	15,19
	5875	100,00	100,00.

3) 6fach tantalsaures Natron.

Bildet sich beim Hindurchleiten von Kohlensäure durch eine Auflösung von $1^1/_2$ tantalsaurem Natron als weisser Niederschlag, der nach dem Trocknen bei 100° aus $NaO + 6\,TaO_3 + 4$ aq. besteht.

$6\,TaO_3$	8400,0	90,94	91,34
$1\,NaO$	387,5	4,19	3,83
4 aq.	450,0	4,87	5,49
	9237,5	100,00	100,66.

c. Tantalsäure und Ammoniak.

6fach tantalsaures Ammoniak.

H. Rose fand, dass der Niederschlag, welchen Salmiak in einer Auflösung von tantalsaurem Natron erzeugte,

Digitized by Google

ein 6fach saures Salz sei, welches aus $AmO + 6TaO_3 + 5$ aq. bestehe.

		Berechnet	H. Rose.
$6\,TaO_3$	8400	90,46	90,61
$1\,AmO$	325	3,49	3,11
5 aq.	562,5	6,05	6,16
	9287,5	100,00	99,88.

d. Tantalsäure und Baryt.

$1^1/_2$ tantalsaurer Baryt.

Durch Fällen von Chlorbaryum durch $1^1/_2$ tantalsaures Natron und Trocknen bei 100° gewonnen.

Weisses Pulver, welches aus $2\,BaO + 3\,TaO_3 + 4$ aq. besteht.

		Berechnet	H. Rose.
$3\,TaO_3$	4200	64,03	66,29
$2\,BaO$	1914	29,12	28,36
4 aq.	450	6,85	6,47
	6564	100,00	101,12.

e. Tantalsäure und Magnesia.

$1^1/_2$ tantalsaure Magnesia.

Durch Fällen von schwefelsaurer Magnesia durch $1^1/_2$ tantalsaures Natron erhalten. Weisser Niederschlag, der bei 100° getrocknet, aus $2\,MgO + 3\,TaO_3 + 5$ aq. besteht.

		Berechnet	H. Rose.
$3\,TaO_3$	4200	79,82	80,55
$2\,MgO$	500	9,50	9,49
5 aq.	562,5	10,65	10,60
	5262,5	100,00	100,64.

f. Tantalsäure und Quecksilberoxydul.

$1^1/_2$ tantalsaures Quecksilberoxydul.

Entsteht durch Fällen von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit $1^1/_2$ tantalsaurem Natron und Trocknen bei 100°. Grüngelber Niederschlag, der beim Trocknen braun wird. Derselbe besteht nach H. Rose aus $2\,Hg_2O + 3\,TaO_3 + 2$ aq.

		Berechnet	
$3\,TaO_3$	4200	43,65	43,97
$2\,Hg_2O$	5200	54,02	53,17
2 aq.	225	2,33	2,86
	9625	100,00	100,00.

Digitized by Google

g. Tantalsäure und Silberoxyd.

$1^1/_2$ tantalsaures Silberoxyd.

Entsteht durch Fällen von salpetersaurem Silberoxyd mit $1^1/_2$ tantalsaurem Natron und Trocknen bei 100° als gelblichweisser Niederschlag, der aus 2 ($2\,AgO + 3\,TaO_3$) + 3 aq. besteht.

		Berechnet	H. Rose.
$6\,TaO_3$	8400	57,79	58,04
$4\,AgO$	5800	39,89	39,68
3 aq.	337,5	2,32	2,13
	14537,5	100,00	99,85.

h. Verbindungen der Tantalsäure mit Eisen- und Mangan-Oxydul.

Tantalit.

Tantalsaures Eisen- und Mangan-Oxydul findet sich in der Natur im Tantalite, einem Minerale, welches noch ausserdem Zinnsäure und die Säure eines Metalls enthält, welches von Marignac als Niobium bezeichnet, von mir dagegen als Ilmenium erkannt wurde.

Auch in Betreff der chemischen Constitution des Tantalits stimmen unsere Ansichten nicht überein. Marignac nimmt an, dass Columbit und Tantalit gleiche chemische Constitution besitzen, und dass ihre Mischung durch die gemeinschaftliche Formel $RO + R_2O_5$; $RO = (FeO, MnO)$; $R_2O_5 = (Nb_2O_5, Ta_2O_5)$ ausgedrückt werden könne.

Ich dagegen betrachte den Columbit nach der Formel $RO + R_2O_3$; $RO = (FeO, MnO)$; $R_2O_3 = (Nb_2O_3, Il_2O_3, Ta_2O_3)$ zusammengesetzt.

Für den Tantalit hatte ich die Formel $2\,RO + 5\,RO_2$ angenommen. Mit der Aenderung des Atomgewichts des Tantals und nach der Auffindung der nach der Formel TaO_3 zusammengesetzten Tantalsäure, musste auch die Formel des Tantalits abgeändert werden.

Dieselbe ist gegenwärtig:

$$(2\,RO + 3\,RO_2) + 4\,(RO + TaO_3).$$

Auch muss ich nochmals darauf aufmerksam machen, dass im Tantalite keine Niobsäure, sondern ilmenige Säure (IlO_2) enthalten ist.

Digitized by Google

Löst man nämlich die Metallsäuren des Tantalits, nach vorgängiger Entfernung der Zinnsäure, in Flusssäure und lässt man, nach Zusatz von Fluorkalium, das Kalium-Tantalfluorid auskrystallisiren, so bleibt eine Mutterlauge, aus welcher man nach weiterem Eindampfen blättrige Krystalle erhält.

100 Theile dieser Krystalle gaben bei der Zersetzung durch Schwefelsäure:

Metallsäure	42,90
Schwefelsaures Kali	57,00
Fluor	35,91
Wasser	6,06.

Die Metallsäure verhält sich wie folgt:

Mit Phosphorsalz bildete sie in der innern Flamme ein rothbraunes Glas.

Bei der Zinnprobe gab sie eine Lösung, die durch Einwirkung der Luft sogleich rothbraun wurde.

Nach dem Zusammenschmelzen mit Kalihydrat und Auflösen der Schmelze in Wasser bildete sich eine durch etwas Titansäure getrübte Flüssigkeit.

Das Atomgewicht der Metallsäure betrug 819.

Nach Abzug von 2 Atomen Sauerstoff beträgt das Atomgewicht des Metalls 619, und diese Zahl entspricht einem Gemenge von 9 Atomen Ilmenium und einem Atome Titan, denn $\left(\frac{9.654{,}7 + 303{,}7}{10}\right) = 619{,}6$.

Das blättrige Kalium-Metallfluorid war demnach nach der Formel $KFl + (Il_{9/10}Ti_{1/10})Fl_2 + aq.$ zusammengesetzt. Diese Formel giebt:

			Berechnet	Gefunden
9/10 Ilmenium	589,23	619,60	32,23	32,43
1/10 Titan	30,37			
1 Kalium		489,00	25,94	25,60
3 Fluor		710,40	35,98	35,91
1 Wasser		112,50	5,85	6,06
		1931,50	100,00	100,00.

Als Zusammensetzung des Tantalits von Kimito erhielt ich:

Digitized by Google

		Sauerstoff		Gef. Prop.	Ang. Prop.
Tantalsäure (TaO_3)	68,30	14,63		4	4
Ilmenige Säure (IlO_2)	9,33	2,18			
Titansäure (TiO_2)	0,61	0,24	3,90	1,06	1
Zinnsäure (SnO_2)	6,94	1,48			
Eisenoxydul	9,19	2,10			
Manganoxydul	5,00	1,12	3,35	0,91	1
Talkerde	0,33	0,13			
Kupferoxyd	Spur				
	100,00.				

Die Formel des Tantalits ist daher

$$(2\,RO + 3\,RO_2) + 4\,(RO + 4\,(RO + 2\,TaO_3).$$

Marignac erhielt:

Tantalsäure	65,60
Titanhaltige Niobsäure (?)	10,88
Zinnsäure	6,10
Eisenoxydul	8,95
Manganoxydul	6,61
	98,14.

Nimmt man an, dass die von Marignac als titanhaltige Niobsäure bezeichnete Substanz titanhaltige ilmenige Säure war und die von mir gefundene Zusammensetzung hatte, so würde Marignac erhalten haben:

		Sauerstoff		Gef. Prop.	Ang. Prop.
Tantalsäure	65,60	14,05		4	4
Titanhaltige ilmenige Säure (RO_2)	10,88	2,65	8,95	1,12	1
Zinnsäure (SnO_2)	6,10	1,30			
Eisenoxydul	8,95	1,98	3,46	0,98	1
Manganoxydul	6,61	1,48			
	98,14.				

Marignac's Analyse des Tantalits von Kimito führt also zu derselben Formel, wie vorstehend angenommen wurde, nämlich: $(2\,RO + 3\,RO_2) + 4\,(RO + 2\,TaO_3)$.

11) Tantal und Schwefel.

Lösungen von Tantalfluoriden werden nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt.

Untertantalchlorid in Schwefelwasserstoff erhitzt, giebt Schwefeltantal und Salzsäure.

Digitized by Google

Tantalsäure in einer Atmosphäre von Schwefelkohlenstoff geglüht giebt 2fach Schwefeltantal.

Schwefeltantal verbindet sich nicht mit Schwefelalkalien.

Zweifach Schwefeltantal.

Entsteht durch starkes Glühen von Tantalsäure in einer Atmosphäre von Schwefelkohlenstoff, so lange sich noch Gas entwickelt. Schwarzes, abfärbendes Pulver.

Beim Erhitzen an der Luft entzündet sich das Schwefeltantal und verbrennt mit blauer Flamme zu Untertantalsäure.

Dabei gaben 100 Theile Schwefeltantal folgende Mengen von Untertantalsäure:

Berzelius erhielt	89,67	Theile	mit	73,19 Tantal
H. Rose erhielt	89,51	„	„	73,06 „
Ich erhielt	90,00	„	„	73,46 „

Das Schwefeltantal besteht daher aus TaS_2.

		Berechnet	Berzelius	H. Rose	Nach m. Vers.
1 Ta	1100	73,34	73,19	73,06	73,46
2 S	400	26,66	26,81	26,94	26,54
	1500	100,00	100,00	100,00	100,00.

12) Tantal und Chlor.

Untertantal-Chlorid.

Entsteht durch Erhitzen eines innigen Gemenges von Tantalsäure und Kohle in einem Strome von Chlor, unter sorgfältigem Abschluss von Feuchtigkeit.

Krystallinische gelbe Masse, welche nach H. Rose bei 221°, nach Deville bei 211,3° schmilzt, und bei 241,6° siedet. An der Luft zieht das Tantalchlorid schnell Wasser an, stösst Dämpfe von Salzsäure aus, und verwandelt sich in Oxychlorid.

Das Untertantalchlorid ist nach der Formel Ta_2Cl_5 zusammengesetzt. Es besteht nämlich, im Mittel mehrerer Versuche, aus:

		Berechnet	H. Rose	Nach m. Vers.
2 Ta	2200,0	49,82	49,255	49,005
5 Cl	2216,4	50,18	50,745	50,995
	4416,4	100,00	100,000	100,000.

Digitized by Google

Die Dampfdichte des Tantalchlorids wurde wiederholt von Deville bestimmt. Nach den letzten Versuchen betrug dieselbe 185 bei 360°.

Die berechnete Dampfdichte des Untertantalchlorids (Ta_2Cl_5) ist:

1 Vol. Tantal = 176
5 Vol. Chlor = 177,5

$$\frac{353,5}{2} = 176,75$$

Es wurde bereits erwähnt, dass die von Deville gefundene höhere Zahl von 185 auf eine Beimengung von $TaCl_3$ deutet.

13) Tantal und Fluor.

Das schwarze Pulver, welches bei der Reduction von Kalium-Tantalfluorid durch Kalium entsteht, löst sich in Flusssäure unter Entwickelung von Wasserstoffgas zu einer farblosen Flüssigkeit auf, aus welcher Fluorkalium Untertantal-Kaliumfluorid niederschlägt.

Bei der Auflösung eines Gemenges von Tantal und Tantaloxyd in Flusssäure bildet sich also Untertantalfluorid (Ta_2Fl_5).

Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Lösen der aus Columbit oder Untertantalchlorid abgeschiedenen Untertantalsäure in Flusssäure.

Löst man dagegen die aus Tantalit dargestellte Tantalsäure (TaO_3) in Flusssäure, so entsteht Tantalfluorid ($TaFl_3$).

Es sind daher bis jetzt nur zwei Verbindungen von Tantal mit Fluor bekannt, nämlich: Ta_2Fl_5 und $TaFl_3$.

Beim Eindampfen der Lösungen dieser Fluoride entweicht Flusssäure und es bleiben weisse, nicht krystallinische Massen, welche durch Einwirkung von Wasser in lösliche saure Fluoride und in unlösliche Oxyfluoride zerfallen.

Beide Tantalfluoride verbinden sich leicht mit anderen löslichen Fluoriden zu krystallisirenden Fluorsalzen, von denen folgende näher untersucht wurden.

Digitized by Google

A. Verbindungen von Untertantalfluorid mit Fluorbasen.

1) ½ Untertantal-Kaliumfluorid.

Durch Lösen von aus Columbit dargestellter Untertantalsäure in Flusssäure und Zusatz der entsprechenden Menge von Fluorkalium erhalten.

Die Zusammensetzung der Verbindung entspricht der Formel $2\,KFl + Ta_2Fl_5$.

		Berechnet	Berzelius	Marignac	Nach m. Vers.
2 Ta	2200	45,70	46,44	46,31	44,96
2 K	978	20,31	19,54	19,85	20,20
7 Fl	1636,6	33,90	34,02	33,84	34,84
	4816,6	100,00	100,00	100,00	100,00.

Das Untertantal-Kaliumfluorid ist in ungefähr 200 Theilen Wasser von 15° und in viel weniger heissem Wasser löslich, weshalb die heiss bereitete Lösung leicht krystallisirt.

Beim Kochen einer mit reinem Wasser bewirkten Auflösung von Untertantal-Kaliumfluorid wird es in Kalium-Untertantaloxyfluorid und in saures Kaliumfluorid zerlegt.

Das Untertantal-Kaliumfluorid krystallisirt nach Marignac in kleinen rhombischen Prismen, der Combination $\infty P.\ \infty \breve{P}\,\infty.\ \breve{P}\,\infty.\ \infty P$ 112° 30′; $\breve{P}\,\infty$ 131°.

Das Untertantal-Kaliumfluorid ist homöomorph mit dem sauren unterniobigen Kaliumfluoride ($2\,KFl + Nb_2Fl_3 + 2\,HFl$).

Die Messungen der Krystalle der letzteren Verbindung ergaben Marignac, der sie als $2\,KFl + Nb_2Fl_5$ betrachtet, $\infty \bar{P}$ 112° 30′; $\breve{P}\,\infty$ 129° 40′.

2) Kalium-Untertantaloxyfluorid.

Das durch Kochen einer Auflösung von $2\,KFl + Ta_2Fl_5$ in reinem Wasser niedergeschlagene Kalium-Untertantaloxyfluorid hatte nach Marignac die Zusammensetzung $KFl + Ta_2\,(O_{1/2}Fl_{1/2})_5$. Es bestand nämlich aus:

Digitized by Google

2 Ta	2200	58,57	59,19
1 K	489	13,01	12,68
$2^1/_2$O	250	6,65	6,50
$3^1/_2$Fl	818,3	21,77	21,63
	3757,3	100,00	100,00.

3) $^1/_3$ und $^1/_2$ Untertantal-Natriumfluorid.

Wird durch Lösen von $^4/_3$ untertantalsaurem Natron in Flusssäure dargestellt.

Nach Marignac erhält man durch successive Krystallisation dieser Lösung zuerst eine Reihe von körnigen Ausscheidungen, welche keine bestimmbare Krystallform zeigen.

Dieses körnige Salz ist $^1/_3$ Untertantal-Natriumfluorid. ($3\,NaFl + Ta_2Fl_5$).

Bei weiterem Eindampfen erhält man ein neues Salz in klaren Krystallen. Dasselbe ist zweifach gewässertes halb Untertantal-Natriumfluorid ($2\,NaFl + Ta_2Fl_5 + 2$ aq.)

Die Krystalle des letzteren Salzes bilden achteckige Blätter der Combination: $\infty\breve{P}\infty$. $\bar{P}\infty$. oP. P, mit vorwaltender Basis.

Die Zusammensetzung dieser Salze ist:

a. ($3\,NaFl + Ta_2Fl_5$).

		Berechnet	Marignac
2 Ta	2200	44,61	44,16
3 Na	862	17,48	17,12
8 Fl	1870,4	37,91	37,72
	4932,4	100,00	100,00.

b. ($2\,NaFl + Ta_2Fl_5 + 2$ aq).

		Berechnet	Marignac
2 Ta	2200	47,46	48,02
2 Na	575	12,40	12,14
7 Fl	1636,6	35,29	35,09
2 aq.	225	4,85	4,75
	4636,6	100,00	100,00.

4) Untertantal-Ammoniumfluorid.

Entsteht durch Zusatz einer entsprechenden Menge von Fluorammonium zu einer Lösung von Untertantalfluorid.

Digitized by Google

Das sehr leicht lösliche Salz krystallisirt nach Marignac in dünnen quadratischen Blättern. oP . P = 119°.

Seine Zusammensetzung ist:

		Berechnet	Marignac
2 Ta	2200	51,34	51,85
2 Am	450	10,49	10,26
7 Fl	1636,6	38,17	37,89
	4286,6	100,00	100,00.

5) Untertantal-Zinkfluorid.

Nach Marignac entsteht diese Verbindung durch Lösen von Zinkoxyd in einer sauren Lösung von Untertantalfluorid.

Sehr lösliches und zerfliessliches Salz, welches beim langsamen Verdunsten seiner Lösung im wasserfreien Raume in rhombischen Blättern erhalten werden kann.

Das Salz war nach der Formel $2\,ZnFl + Ta_2Fl_5 + 14\,aq.$ zusammengesetzt.

		Berechnet	Marignac
2 Ta	2200,00	35,75	35,93
2 Zn	813,18	13,06	12,93
7 Fl	1636,60	26,29	26,26
14 aq.	1575,00	25,30	24,88
	6224,78	100,00	100,00.

6) Untertantal-Kupferfluorid.

Darstellung wie die der vorigen Verbindung.

Sehr leicht lösliches und zerfliessliches Salz, welches nur schwierig in schön blauen rhombischen Prismen mit vierflächiger Zuschärfung der Basis erhalten werden kann. Das Salz bestand aus: $2\,CuFl + Ta_2Fl_5 + 8\,aq.$

		Berechnet	Marignac
2 Ta	2200,00	39,76	40,40
2 Cu	791,38	14,31	14,10
7 Fl	1636,60	29,65	29,52
8 aq.	900,00	16,28	15,98
	5527,98	100,00	100,00.

B. Verbindungen des Tantalfluorids ($TaFl_3$) mit Fluorbasen.

Von solchen Verbindungen ist bisher nur das Tantal-Kaliumfluorid ($KFl + TaFl_3$) näher untersucht worden.

Digitized by Google

Dasselbe bildet sich durch Auflösen von aus Tantalit dargestellter Tantalsäure in Flusssäure unter Zusatz von Fluorkalium.

Dabei scheiden sich schwerlösliche, kleine, zarte Prismen ab, von dem äussern Ansehen und dem Verhalten des Untertantal-Kaliumfluorids. Ihre Zusammensetzung ist aber abweichend und entspricht der Formel $KFl + TaFl_3$.

Die Analysen ergaben nämlich folgende Zusammensetzung:

		Berechnet	H. Rose	Nach m. Vers.
1 Ta	1100,0	43,59	40,96	42,09
1 K	489,0	19,37	20,60	20,95
4 Fl	935,2	37,04	38,44	36,96
	2524,2	100,00	100,00	100,00.

Ueber Schloesing's Methode der Trennung von Kali und Natron;

von

H. Kolbe.

In Bd. 73 der Compt. rend., S. 1269 hat unlängst Schloesing eine Methode beschrieben, Kali von Natron quantitativ scharf zu trennen, welche auf der angeblichen Unlöslichkeit des überchlorsauren Kalis in verdünntem Alkohol beruht. Diese Methode imponirt besonders durch die grosse Schärfe der mitgetheilten analytischen Beispiele, und durch die Leichtigkeit ihrer Ausführung, weshalb ich dieselbe sofort in diesem Journal 4, 429 in Uebersetzung mitgetheilt habe. Das lebhafte Interesse, welches ich gleich beim ersten Durchlesen der Abhandlung von Schloesing für seine Methode fasste, machte bei mir den Wunsch rege, sie selbst ausführen zu sehen, und ich veranlasste deshalb einen meiner Schüler, Hrn. Fahlberg, genau abgewogene Men-

Digitized by Google

gen von Chlorkalium und Chlornatrium nach Schloesing's Vorschrift als überchlorsaure Salze zu trennen.

Diese Versuche gaben wider Erwarten wenig befriedigende Resultate, es wurden jedesmal viel geringere Mengen überchlorsaures Kali erhalten, als sich aus der Quantität des angewandten Kalisalzes berechneten. Nachdem die Versuche mehrmals mit gleichem Ergebniss wiederholt waren, fing ich an zu zweifeln, ob das überchlorsaure Kali in 36procentigem Alkohol, wie Schloesing voraussetzt, wirklich unlöslich ist.

Ich stellte mir deshalb durch Erhitzen von chlorsaurem Kali und oft wiederholtes Umkrystallisiren des Products chemisch reines überchlorsaures Kali dar, welches keine Spur mehr von Chlorkalium und chlorsaurem Kali enthielt, und schüttelte eine beliebige überschüssige Menge des trocknen Salzes während 24 Stunden oft wiederholt mit 36procentigem Alkohol. Die Flüssigkeit von 17° wurde dann durch ein trocknes Filter filtrirt, und von diesem Filtrat wurden 30 Cc. in einer gewogenen Platinschaale, nach Zusatz von etwas Wasser, um das Sieden des Alkohols zu vermeiden, im Wasserbade zur Trockne verdampft. Ich war überrascht, zu sehen, dass ein beträchtlicher Rückstand hinterblieb, und fand, dass derselbe, nachdem er noch bei 150° [1]) getrocknet war, 0,160 Grm. wog.

Bei einem zweiten mit gleichen Mengen angestellten Versuche erhielt ich 0,159 Grm. rückständiges überchlorsaures Kali.

Das überchlorsaure Kali ist demnach nicht, wie Schloesing voraussetzt, in 36procentigem Alkohol unlöslich, denn 100 Cubikcentimeter dieses Alkohols vermögen davon 0,53 Grm. zu lösen.

---

[1]) Schloesing schreibt vor, das überchlorsaure Kali vor der Wägung bis 250° C. zu erhitzen, um es ganz trocken zu haben. Ich verstehe nicht, weshalb so hohe Temperatur nöthig sein soll, da das überchlorsaure Kali schon unter 150° C. vollkommen trocken und im für die Wägung ganz geeigneten Zustande ist.

Digitized by Google

Da in der Abhandlung von Schloesing möglicher Weise durch einen Druckfehler 36grädiger Alkohol statt 63grädiger angegeben sein konnte, (wennschon das wenig wahrscheinlich ist, da dieselbe Zahl in viermaliger Wiederholung vorkommt), so prüfte ich in derselben Weise wie zuvor das überchlorsaure Kali auf seine Löslichkeit in diesem beinahe noch einmal so starken Alkohol. Ich fand bei einem Versuche, wo 30 Cc. der bei 17° gesättigten Lösung verdampft wurden, 0,080 Grm. Rückstand, und bei einem zweiten Versuche, als ich 60 Cc. derselben Lösung zur Trockne brachte, 0,160 Grm. hinterbleibendes überchlorsaures Kali.

Dieses Salz ist also auch in selbst 63procentigem Alkohol nicht unlöslich, da 100 Cc. desselben bei + 17° 0,265 Grm. davon aufnehmen, zufällig grade halb so viel, wie die gleiche Menge 36procentiger Alkohol löst.

Man könnte geneigt sein, hiernach Schloesing's Methode der Kalibestimmung resp. der Trennung des Kalis vom Natron für unbrauchbar zu erklären, wenn nicht eben Schloesing die Genauigkeit seines Verfahrens mit überraschend gut zu einander stimmenden Ergebnissen mehrerer Analysen bewiesen hätte.

Es liegt auf der Hand, irgendwo muss ein Irrthum vorhanden sein, und ich vermuthe, dass Hr. Schloesing bei Beschreibung seines analytischen Verfahrens noch einen Hauptpunkt anzugeben versäumt hat, von dem das Gelingen der Operation wesentlich abhängt.

Es geschieht im allgemeinen Interesse, dass ich Hrn. Schloesing bitte, den Chemikern mitzutheilen, wie sie ungeachtet der Löslichkeit des überchlorsauren Kalis in 36grädigem sowohl, wie in 63grädigem Alkohol, seine Methode doch brauchbar verwenden können.

Digitized by Google

Einwirkung des Chlorbromphosphors auf Chloral;

von

Dr. E. Paternò.[1])

Vor einigen Jahren habe ich gezeigt, dass durch die Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf das Chloral sich unter Substitution zweier Atome Chlor durch Sauerstoff ein chlorirtes Derivat des Dimethyls von der Formel C_2HCl_5 bildet; nun habe ich das Chloral auch der Einwirkung des Chlorbromphosphors PCl_3Br_2 unterworfen, welcher, wie Friedel und Ladenburg[2]) gezeigt haben, sich bezüglich seiner Einwirkung auf sauerstoffhaltige organische Körper wie das ihm analoge Fünffach-Bromid verhält. Ich habe auf diese Weise in der That eine Chlorbromverbindung des Dimethyls erhalten, deren Constitution in Bezug auf ihre Bildungsweise durch die Formel CCl_3CHBr_2 ausgedrückt werden muss.

Das zu diesem Versuch nöthige Chlorbromid wurde bereitet, indem ich langsam Brom auf Dreifach-Chlorphosphor tropfen liess, der sich in einem von aussen durch Schnee gekühlten Gefäss befand. Man erhält die Verbindung in Form von langen prismatischen Nadeln, die schön roth gefärbt sind, und welche bei gewöhnlicher Temperatur zu einer braun rothen Flüssigkeit schmelzen.

Zu dem in einem Kolben, der mit aufrechtem Kühler verbunden war, befindlichen Chlorbromphosphor fügte ich die äquivalente Menge reines und trockenes Chloral; beides mischt sich unter geringer Temperaturerhöhung zu einer homogenen Flüssigkeit. Um die Einwirkung zu vollenden, erwärmte ich die braune Flüssigkeit einige Minuten zum Sieden, überliess sie dann eine Nacht sich selbst, und versetzte hierauf mit einer grossen Menge Wasser, welches ein schweres Oel fällte; letzteres destillirte

---

[1]) Italienische chemische Zeitschrift, Decbr. 1871, Heft 9, S. 590.

[2]) Ann. ch. phys. [4] **16**, 255.

Digitized by Google

ich mit Wasserdampf, wobei es vollständig überging. Man erhält es so als klares durchsichtiges Oel von ziemlich angenehmem Geruch. Nachdem ich es durch geschmolzenes Chlorcalcium vollständig getrocknet hatte, unterwarf ich es der Destillation; es fing über 100° zu sieden an, und noch vor 150° ging eine geringe Quantität über, dann erhöhte sich die Temperatur rasch und fast das Ganze destillirte zwischen 190 und 210°, wobei sich jedoch die Flüssigkeit etwas zersetzte und durch frei gemachtes Brom stark gelbroth färbte.

Dadurch war ich genöthigt, das Destillat zuerst mit verdünnter Pottaschelösung, dann mit Wasser zu waschen. Nachdem ich es getrocknet hatte, reinigte ich es durch Destillation im luftverdünnten Raume. Es gab dann bei der Analyse Zahlen, welche die Formel $C_2HCl_3Br_2$ bestätigen.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	36,53	36,65
Brom	54,88	54,37
	91,41	91,02.

Die Chlor- und Brombestimmung wurde nach der Carius'schen Methode vorgenommen, indem ich die in einem Kügelchen von bekanntem Gewichte gewogene Substanz in geschlossenen Röhren mit salpetersaurem Silberoxyd und Salpetersäure 6 Stunden lang auf 220—240° erhitzte.

Die Verbindung $C_2HCl_3Br_2$ ist eine völlig farblose, durchsichtige, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die sich im zerstreuten Lichte unmerklich zersetzt; directen Sonnenstrahlen ausgesetzt, verändert sie sich sofort und färbt sich gelb; sie besitzt einen angenehmen Geruch, der an Kampher erinnert, ist in Alkohol und Aether leicht löslich, im Wasser dagegen unlöslich, erstarrt nicht in einem Gemisch von Kochsalz und Schnee, siedet bei gewöhnlichem Luftdruck unter theilweiser Zersetzung bei ungefähr 200°; bei einem Druck von 14—15 Mm. destillirt sie ohne die geringste Veränderung bei 93—95°, sie kann auch ohne Zersetzung mit Wasserdampf überdestillirt werden.

Digitized by Google

Sie besitzt ein sehr hohes spec. Gewicht, so dass geschmolzenes Chlorcalcium darauf schwimmt, mit Wasser von $+4^0$ verglichen, habe ich gefunden

bei 0^0 = 2,317
bei $19{,}5^0$ = 2,295
bei 100^0 = 2,129.

Von dieser Verbindung habe ich auch noch den (Brechungs-)Coëfficienten für die Linien *D*, *h* und *F* bestimmt, die gefundenen Grössen sind in folgendem Schema verzeichnet, in welchem auch die Temperatur der Substanz bei der Beobachtung angegeben ist.

D		*h*		*F*	
Temperatur	Brechungscoëfficient	Temperatur	Brechungscoëfficient	Temperatur	Brechungscoëfficient
25,7	1,52991	26,2	1,53403	27,75	1,53637

Zum Schlusse bleibt mir noch zu bemerken, dass die Verbindung $C_2HCl_3Br_2$ ausserordentlich heftig von einer alkoholischen Kalilösung angegriffen wird; es bildet sich Chlorkalium und eine aromatisch riechende ölige Substanz, welche bei 143—160° destillirt und welche wahrscheinlich die Verbindung $C_2Cl_2Br_2$ enthält, aber wohl mit anderen gleichzeitig entstehenden Körpern gemengt ist. Die kleine Quantität, welche ich davon erhielt, machte es mir unmöglich, sie durch fractionirte Destillation von den andern Körpern zu trennen.

Ueber zwei neue Chlorbromkohlenstoffe;

von Demselben.[1])

Von den in Rede stehenden Chlorbromkohlenstoffen ist der eine durch Einwirkung von Brom auf Chloroform, der andere durch Einwirkung von Brom anf C_2HCl_5 erhalten.

[1]) Italienische chemische Zeitschrift, Jahrg. 1, S. 593.

Digitized by Google

Einwirkung des Broms auf Chloroform.

Erwärmt man ein Gemisch von Brom und Chloroform nach gleichen Molekulargewichten 6—8 Stunden in geschlossenen Röhren auf ungefähr 200°, so bemerkt man beim Oeffnen derselben eine reichliche Gasentwicklung und das Brom ist zum grössten Theile verschwunden.

Vereinigt man den Inhalt von einer beträchtlichen Anzahl Röhren, wäscht die ölige Substanz, die man zuerst erhält, mit alkalischem, nachher mit reinem Wasser und destillirt dieselbe, nachdem sie zuvor mit geschmolzenem Chlorcalcium entwässert wurde, so kann man durch wiederholte fractionirte Destillation eine Flüssigkeit erhalten, welche bei 104° siedet und nach der Formel CCl_3Br zusammengesetzt ist. Es gaben:

1) 0,4796 Grm. der Substanz 1,475 Grm. Chlor- und Bromsilber und 0,0064 Grm. Silber;
2) 0,3652 Grm. der Substanz 1,0964 Grm. Chlor- und Bromsilber und 0,024 Grm. Silber;
3) 1,0964 Grm. Chlor- und Bromsilber, mit Chlor behandelt 0,783 Grm. Chlorsilber.

	1.	2.	3.	Berechnet
Chlor und Brom	93,31	93,37	—	93,95
Chlor	—	—	53,62	53,65
Brom	—	—	39,75	40,30.

Diese Bestimmungen wurden nach der Carius'schen Methode vorgenommen, und zwar wurde vier Stunden lang auf 130° und 150° erhitzt.

Dieser dem Perchlorid entsprechende Chlorbromkohlenstoff ist eine durchsichtige, leicht bewegliche Flüssigkeit, frisch destillirt vollständig farblos; aber dem zerstreuten Tageslichte ausgesetzt, zersetzt er sich, unter Freiwerden von Brom; er hat einen angenehmen ätherischen Geruch, sehr ähnlich dem des Chloroforms und Perchlorkohlenstoffs. Er ist in Alkohol und Aether löslich. Der corrigirte Siedepunkt liegt bei 104,3°. Sein spec. Gewicht ist

bei 0° = 2,058
bei 19,5° = 2,017
bei 100° = 1,842.

Digitized by Google

Bei jener Einwirkung von Brom auf Chloroform bildet sich gleichzeitig eine kleine Menge einer anderen Verbindung, welche bei höherer Temperatur siedet und muthmaasslich CCl_2Br_2 ist, durch die Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf den vorhergehenden Körper nach einem ähnlichen Vorgange entstanden, wie Lieben bei der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf die organischen Chloride beobachtet hat.

Einwirkung von Chlor auf fünffach gechlortes Dimethyl.

Die zu diesem Versuche angewandte Verbindung: C_2HCl_5 war vollkommen rein und durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Chloral erhalten. Dieselbe lässt sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Brom mischen, wobei eine gleichmässig rothe Flüssigkeit entsteht. Erhitzt man dieselbe in geschlossenen Röhren über 200°, so bildet sich eine grosse Menge Gas, und das flüssige Gemisch verwandelt sich in eine feste, in breiten schönen Blättern krystallisirende Substanz, die durch Brom kaum gefärbt erscheint. Giesst man davon nach dem Oeffnen der Röhre die sie befeuchtende geringe Menge Flüssigkeit ab und wäscht sie mit sehr verdünnter Kalilösung, so kann man sie durch nachheriges Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether, worin sie sehr löslich ist, leicht rein gewinnen. Man erhält sie so in gut ausgebildeten Krystallen, welche denen des Anderthalb-Chlorkohlenstoffs täuschend ähnlich sind.

Die Substanz besitzt einen charakteristischen kampherartigen Geruch, der an den des Anderthalb-Chlorkohlenstoffs erinnert; sie zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen oder sich zu verflüchtigen unter Abgabe von Brom.

Die Analysen haben folgende Resultate geliefert:

1) 0,2643 Grm. Substanz mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd nach der Carius'schen Methode in eingeschlossenen Röhren auf 220—250° erwärmt, gaben 0,7474 Grm. Chlor- und Bromsilber und 0,0133 Grm. Silber;

Digitized by Google

2) 0,7474 Grm. Chlor- und Bromsilber gaben durch Behandlung mit Chlor einen Verlust von 0,0694.

Diesen Zahlen entspricht die procentische Zusammensetzung:

	1.	2.
Chlor und Brom	92,22	—
Chlor	—	43,42
Brom	—	48,80

welche zur Formel $C_2Cl_4Br_2$ führt; diese erfordert:

Chlor und Brom	92,68
Chlor	43,55
Brom	49,08.

Die Bildung dieser Verbindung aus Dimethylpentachlorid erklärt sich durch die Annahme, dass, wie voraus zu sehen, zuerst C_2Cl_5Br entsteht und dass diese Verbindung in höherer Temperatur mit der gleichzeitig gebildeten Bromwasserstoffsäure in Wechselwirkung tritt, Salzsäure und die Verbindung $C_2Cl_4Br_2$ bildend.

Ein Chlorbromkohlenstoff von derselben Formel wurde viel früher von Malaguti durch die Einwirkung von Brom auf Protochlorkohlenstoff erhalten, doch glaube ich, dass die von mir dargestellte Verbindung mit jener isomer ist, und dass ihre Constitution durch die Formel

$$\begin{array}{l} CCl_3 \\ | \\ CClBr_2 \end{array}$$

ausgedrückt werden muss, während die von Malaguti erhaltene Verbindung offenbar

$$\begin{array}{l} CCl_2Br \\ | \\ CCl_2Br \end{array}$$

ist.

Zum Schlusse bleibt mir noch übrig zu erwähnen, dass Prof. Scacchi, welcher die Gefälligkeit hatte, die Krystalle meines Chlorbromkohlenstoffs zu untersuchen und die Winkel derselben mit denen des Anderthalb-Chlorkohlenstoffs zu vergleichen, gefunden hat, dass beide Verbindungen vollkommen isomorph sind.

Digitized by Google

Künstliche Umwandlung von Bilirubin in Harnfarbstoff;

von

Prof. **R. Maly** in Insbruck.

Das Folgende ist als vorläufige Mittheilung über ein höchst merkwürdiges Derivat des Cholepyrrhins (Bilirubin) zu betrachten. Mein Material hierzu war eine grosse Quantität, etwa 20 Grm., reinen Bilirubins, das ich aus, von verschiedenen Seiten mir zugekommenen, Ochsengallensteinen darstellte.

Löst man Bilirubin in verdünnter Kali- oder Natronlauge und bringt zu der vor der Luft geschützten Lösung Natriumamalgam, breiig oder in Stücken, so merkt man als Zeichen der Hydrogenisirung keine Wasserstoffentwicklung, aber die erst ganz dunkle, undurchsichtige Lösung wird heller, bis sie nach 2—3tägiger Einwirkung gelb bis hell braungelb geworden ist, und nunmehr tritt auch Wasserstoff-Entwicklung auf.

Aus dieser Flüssigkeit scheidet Salzsäure unter Rothfärbung in voluminösen braunrothen Flocken ein Pigment aus, welches wie das Cholepyrrhin noch den Charakter einer schwachen Säure hat und mit den Alkalien braungelbe, lösliche, mit den schweren Metallen in rothen Flocken sich ausscheidende, nicht lösliche Verbindungen bildet. Das Pigment löst sich sehr leicht in Alkohol, wenig, aber doch, in Wasser, leicht in Ammon und Alkalien.

Die alkalischen Lösungen sind gelb, in verdünntem Zustande von der Nüance normalen Harns, auf Säurezusatz werden sie roth (bei durchfallendem Lichte granatroth) in concentrirterer Lösung, rothbräunlich im verdünnten Zustande, wie etwa stark sauer gemachter Harn.

Die für die qualitative Erkennung bemerkenswertheste Eigenschaft der Substanz ist aber ein dunkles, schwarzes Absorptionsband im Spectrum zwischen grün und blau,

Digitized by Google

entsprechend den Fraunhofer'schen Linie b—F. Dieses Band erscheint in saurer, rother Lösung so markirt, wie kaum ein Blutstreifen, in alkalischer (oder ammoniakalischer) ist es schwächer und ein wenig nach links gerückt; bringt man aber zur ammoniakalischen Lösung ein paar Tropfen Chlorzink, so dass der entstandene Niederschlag sich wieder löst, so entsteht eine rosenrothe Flüssigkeit mit selten schöner, grüner Fluorescenz und zeigt dann den Streifen wie die alkalischen Lösungen, aber tief schwarz. Links ist der Streifen scharf begrenzt, rechts verwaschen.

In Anbetracht dieses bin ich schon im Beginn meiner Untersuchungen aufmerksam geworden auf die Aehnlichkeit dieses Körpers mit jenem Pigment, welches Jaffe (Virchow's Arch. Bd. 47) aus normalem und febrilem Harn ausgeschieden und Urobilin genannt hat. Durch Wiederholung der Versuche Jaffe's habe ich mich überzeugt, dass hier identische Stoffe vorliegen, und dass Jaffe nicht mit Unrecht die oben bezeichneten Merkmale, nämlich die Spectralerscheinungen und die lebhafte Fluorescenz als hervorragend bezeichnet hat.

Ferner ist mit dem Körper übereinstimmend der Farbstoff, der aus den Excrementen sich mit Alkohol ausziehen lässt, und den Vanlair und Masius in Lüttich[1]) mit dem Spectroskop untersuchten, so wie ferner auch im Wesentlichen der nach der alten Methode von Scherer gewonnene Harnfarbstoff, wie ich vergleichend constatirte, nur sind bei diesen Flüssigkeiten die Erscheinungen nicht so rein und die Absorptionsbänder nicht immer (sogar meist nur unvollständig) der Farbenintensität der Flüssigkeit entsprechend.

Von den Eigenschaften des Gallenfarbstoffderivates sei noch erwähnt, dass es aus der alkoholischen Lösung durch Wasser in Flocken gefällt, und dass es aus seiner Lösung in concentrirter Schwefelsäure durch Wasser ebenfalls unverändert niedergeschlagen wird. Es löst sich

[1]) Centralblatt für die med. Wissensch. 1871, No. 24.

Digitized by Google

in Aether, etwas in flüssigen Kohlenwasserstoffen, Eisessig und Chloroform. Die letztere und einige andere Lösungen sind bräunlich, aber in dünnen Schichten rosenroth, was beim Schütteln eine ganz auffallende Erscheinung giebt. Glycocholsaures Natron und namentlich Natronphosphat Na_2HPO_4 lösen es leichter als Wasser, mit der Farbe des Harns.

Die Substanz hält das Trocknen bei 100° aus, schmilzt nicht ohne Zersetzung und krystallisirt nicht. Sie enthält ca. 1,5 p.C. Kohlenstoff weniger und etwa eben so viel p.C. Wasserstoff mehr als Bilirubin, und stellt ein durch Wasserstoff-Aufnahme aus Bilirubin entstandenes Pigment vor, welches als Hydrobilirubin zu bezeichnen sein wird. Seine Formel und die von ein paar Salzen werde ich noch genau controlirt später mittheilen. Durch Doppelzersetzung von mit Ammon neutral gemachtem Hydrobilirubin mit Zink-, Silber-, Quecksilber- etc. Salzen erhält man die Metallderivate in rothen Flocken, die so unlöslich sind, dass die Filtrate farblos erscheinen. Die Bariumverbindung ist leicht löslich.

Ganz gleich wie Bilirubin verhält sich bei der Behandlung mit Natrium-Amalgam Biliverdin, so dass Hydrobilirubin nach der entgegengesetzten Seite von Bilirubin steht, wie die farbigen Producte der Gmelin'schen Reaction.

Seine Identität mit dem Farbstoffe des Harns, wenigstens mit dem von Jaffe als dem am besten charakterisirten, ist für den, der beide Körper vergleichend studirte, nicht zweifelhaft, und soll, wenn thunlich, constatirt werden durch Reindarstellung und Analyse, falls, wie wahrscheinlich, die genauere Kenntniss des künstlich dargestellten Hydrobilirubins die Reindarstellung aus Harn ermöglicht.

Die Bildung endlich des Hydrobilirubins im Darm aus dem Cholepyrrhin der Galle ist eigentlich derselbe Vorgang, wie mit Natrium-Amalgam, da der reichliche Wasserstoff der Darmgase im Darm selbst seine Entstehung nimmt, und sofort hydrogenisirend wirken muss. —

Digitized by Google

Ganz vor Kurzem haben Heinsius und Campbell (Pflüger's Arch. 4, 497) den Farbstoff des Harns und der Fäces mit dem von mir dargestellten und Choletelin genannten Endproducte der Gmelin'schen Farbstoffreaction identificiren zu müssen geglaubt. Nun aber sind, ausser einer Spectralerscheinung, die Eigenschaften so ganz andere, dass, wenn ich auch nicht der Entdecker des Choletelin's wäre, ich doch diese Ansicht sofort als irrig erkennen müsste.

Zersetzungserscheinungen beim Manganchlorür;

von

F. W. Krecke.

(Vorläufige Mittheilung.)

Den Namen „Chamäleon minerale" führt bekanntlich das mangansaure Kali, wegen der merkwürdigen Farbenveränderungen, welche die wässerige Lösung dieses Salzes erfährt. Unter den anderen Mangansalzen giebt es eins, welches mit eben so vielem, wenn nicht mit grösserem Rechte mit diesem Namen belegt werden könnte: nämlich das Manganchlorür.

Bei zunehmender Concentration einer wässerigen Auflösung dieses Salzes bei einer Temperatur zwischen 70 und 100° C. nimmt die anfänglich farblose Auflösung erst eine rosenrothe, darauf eine gelbe Farbe an, um endlich, noch bevor es krystallisirt, prächtig grün zu werden. Diese Erscheinung, welche, soweit mir bekannt, noch nicht beschrieben ist, wurde von mir beobachtet, als ich beschäftigt war, chemisch reine Krystalle jenes Salzes zu bereiten, um die verschiedenen Methoden, Eisen quantitativ von

Digitized by Google

Mangan zu trennen, einer näheren Untersuchung zu unterwerfen. Obgleich ich mir vorbehalte, über den Gegenstand späterhin eine ausführliche Mittheilung zu machen, halte ich es für angemessen, schon jetzt einige Resultate mitzutheilen.

Eine Auflösung der rosenrothen Krystalle von Manganchlorür in 10—12 Theilen Wasser, ist sowohl bei gewöhnlicher, als auch bei der Siedetemperatur farblos. Bei stärkerer Concentration färbt sie sich hellroth, welche Farbe dunkler und dunkler wird, je mehr der Wassergehalt der Auflösnng abnimmt. Wird diese Auflösung auf einem Wasserbade bei einer Temperatur über 70° C. eingedampft, so ist die rothe Farbe am dunkelsten, wenn der Salzgehalt etwa 15 p.C. beträgt. Bei grösserer Concentration wird die Lösung mehr und mehr orangefarben, um endlich bei einer Concentration von ungefähr 20 p.C. hellgelb zu werden, und eine Farbe anzunehmen, die am besten zu vergleichen ist mit einer verdünnten Auflösung von chromsaurem Kali. Lässt man die gelbe Lösung erkalten, so geht bei einer Temperatur von etwas unter 70° die gelbe Farbe wieder in die gewöhnliche rosenrothe über.

Die erste Frage, welche sich hier aufwirft, ist, ob die Farbenveränderung von Roth in Gelb zugleich mit dem Entweichen von Salzsäure aus der Auflösung verbunden ist; mit anderen Worten, ob die gelbe Farbe derselben einer Zersetzung zugeschrieben werden muss. Das Experiment giebt hierauf eine bestimmte Antwort.

Zwei Auflösungen, die über 70° gelb geworden waren, besassen folgende Zusammensetzung:

	1.		2.	
Mn	= 8,56	19,62	8,66	19,89
Cl	= 11,06		11,23	
H_2O	= 80,38		80,11	
	100,00		100,00.	

Die Zusammensetzung des Manganchlorürs ist:

Digitized by Google

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
Mn	= 43,65	43,66	43,58
Cl	= 56,35	56,34	56,42
	100,00	100,00	100,00.

Die gefundenen und berechneten Werthe stimmen so genau überein, dass hier an Zersetzung nicht zu denken ist. Die Zusammensetzung der Lösung entspricht der Formel: $MnCl_2 + 28\,H_2O$, welche 20 p.C. $MnCl_2$ fordert.

Fährt man fort, die Auflösung zwischen 70 und 100° C. zu verdampfen, so nimmt sie mehr und mehr eine grüne Farbe an, welche schliesslich vollkommen übereinstimmt mit derjenigen concentrirter Nickellösungen. Beim Erkalten bis unter 70° geht sie durch Gelb wieder in die gewöhnliche rosenrothe über. Zwei Analysen grüner Lösungen lieferten die folgenden Resultate:

	1.		2.	
Mn	= 16,73	37,68	16,41	36,68
Cl	= 20,95		20,27	
H_2O	= 62,32		63,32	
	100,00		100,00.	

Wird hieraus das Verhältniss zwischen Mangan und Chlor berechnet, so findet man:

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
Mn	= 43,65	44,40	44,74
Cl	= 56,35	55,60	55,26
	100,00	100,00	100,00.

Beim Grünwerden der Lösung ist also eine geringe Menge Chlor (1,6 p.C.) in Form von Salzsäure entwichen. Die Zersetzung hat daher bei einer Concentration von 37 p.C. bereits begonnen. Abgesehen davon entspricht die Auflösung in diesem Augenblick der Formel: $MnCl_2 + 12\,H_2O$, welche 36,9 p.C. $MnCl_2$ erheischt.

Eine weiter zu beantwortende Frage ist die: Wird die grüne Farbe der Lösung durch Entweichen von Salzsäure verursacht? Hier sind folgende Erscheinungen zu beachten:

Digitized by Google

Die Lösung nimmt beim Erkalten wieder eine rosenrothe Farbe an, und liefert Krystalle wasserhaltigen Manganchlorürs. Die grüne Farbe verschwindet nicht durch Hinzufügung concentrirter Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure. Verdünnt man die Lösung mit kochendem absolutem Alkohol, so behält sie ihre Farbe. Löst man krystallisirtes Manganchlorür in absolutem Alkohol auf, so zeigt die Lösung gleichfalls, auch bei gewöhnlicher Temperatur, eine grüne Farbe; liefert jedoch beim Verdampfen rothe prismatische Krystalle. Durch Hinzufügung von Wasser zur alkoholischen Lösung geht deren Farbe durch Gelb in Roth über. Die grüne Farbe der Lösung muss deshalb dem in Auflösung befindlichen wasserfreien Manganchlorür zugeschrieben werden.

In einer concentrirten Auflösung wird daher bei Gegenwart von Wasser in erhöhter Temperatur das wasserhaltige Manganchlorür in ein wasserfreies Salz und Wasser gespalten.

Wird krystallisirtes Manganchlorür durch einen trockenen Luftstrom in einem Trockenkästchen erhitzt, indem man zugleich in diesem Luftstrom ein Stück blaues Lackmus- und ein Stück Indigopapier anbringt, um zu sehen, ob Salzsäure oder Chlor entweichen, so bemerkt man, dass bei 72° das Lackmuspapier beginnt roth zu werden. Das Salz wird heller, es entweicht viel Wasserdampf und Salzsäure, bis das Thermometer auf 130° gestiegen ist, wo dann das Salz grün erscheint, und die Entwickelung von Salzsäure aufhört. Bis auf 200° erhitzt, entweicht kein Chlor, und das Stückchen Indigopapier bleibt unverändert.

Wird krystallisirtes Manganchlorür bei 100° getrocknet, so erhält man eine hellgrüne Masse, die nicht mehr wie das ursprüngliche Salz hygroskopisch ist. Sie löst sich theilweise in Wasser unter Wärmeentwickelung mit hellrother Farbe auf. Der unaufgelöste Theil bildet ein weisses Pulver, welches in verdünnter Säure löslich und wahrscheinlich ein basisches Chlorid ist.

Später hoffe ich quantitativ die Menge Salzsäure zu bestimmen, welche bei verschiedenen Temperaturen in

Digitized by Google

concentrirten Auflösungen von Manganchlorür entweicht. Zugleich hoffe ich, die Löslichkeit dieses Salzes bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen. Wahrscheinlich wird sich herausstellen, dass das Manganchlorür eine gleiche Anomalie zeigt, wie vom Professor Mulder[1]) für schwefelsaures Manganoxydul nachgewiesen ist.

Utrecht, im October 1871.

Ueber die Einwirkung der Wärme auf die Siliciumoxychloride;

Notiz von

L. Troost und P. Hautefeuille.

(Aus Compt. rend. 74, 111.)

In einer früheren Mittheilung[2]) haben wir gezeigt, dass unter dem Einfluss der Hitze Sauerstoff einen Theil des Chlors im Siliciumchlorid $SiCl_2$[3]) vertreten kann, und dass eine ganze Reihe von Oxychloriden entsteht, deren Zusammensetzung und physikalische Eigenschaften wir angegeben haben. Wir beginnen heute die Beschreibung ihrer chemischen Eigenschaften.

Destillirt man die Oxychloride des Siliciums über freiem Feuer, so beobachtet man stets gegen Ende der Operation dichte Nebel, die auf eine beginnende Zersetzung hinweisen. Dieselben treten schon, wenn auch in geringer Menge, bei einer wenig über 440° liegenden Tem-

---

[1]) Beiträge zur Kenntniss des chemisch gebundenen Wassers.

[2]) Dies Journal [2] 4, 298.

[3]) In dieser Abhandlung sind die alten Atomgewichte gebraucht.

Digitized by Google

peratur auf; sie vermehren sich beträchtlich bei dunkler Rothglühhitze.

Um bei dieser Temperatur die Einwirkung der Hitze auf die Oxychloride zu studiren, lassen wir die Dämpfe derselben durch eine mit Porzellanstücken gefüllte Röhre streichen, welche in einem Verbrennungsofen erhitzt wird. Die Resultate der Versuche sind ziemlich gleich, welches Oxychlorid man auch anwenden mag. Hier wollen wir nur die Veränderung besprechen, welche das Oxychlorid $Si_2O_2Cl_6$[1]) erfährt; wir haben dasselbe in reichlichster Menge bei unseren früheren Versuchen erhalten.

Die nach ihrem Durchgang durch das erhitzte Rohr in einer Kältemischung verdichteten Dämpfe stellen eine Flüssigkeit dar, deren Gewicht dem des angewandten Oxychlorids gleich ist. Dieselbe zeigt jedoch, obwohl weder Sauerstoff noch Chlor frei geworden sind, bemerkenswerthe Unterschiede von der ursprünglichen Flüssigkeit. Diese besass einen zwischen 136° und 139° liegenden Siedepunkt, während das gewonnene Product bei 59° zu sieden beginnt. Zuerst erhält man Siliciumchlorid, welches durch Einwirkung der Hitze aus dem Oxychlorid regenerirt ist; sodann geht eine bestimmte Menge des ursprünglichen unzersetzten Körpers über. Endlich bleibt etwa ein Drittel des Ganzen übrig, das erst bei einer 150° übersteigenden Temperatur destillirt; es ist ein Gemenge der Oxychloride $Si_4O_3Cl_5$, $Si_8O_8Cl_8$, $Si_{16}O_{20}Cl_{12}$ etc., deren Zusammensetzung und Formeln wir kennen gelehrt haben.

Das ursprüngliche Oxychlorid ist demnach in sauerstoffreichere und condensirtere Oxychloride zersetzt worden, während gleichzeitig Siliciumchlorid regenerirt wurde.

Die folgenden Zahlen geben das Mittel aus einer Reihe von Versuchen, welche bei dunkler Rothgluth ausgeführt wurden:

---

[1]) Dargestellt von Friedel und Ladenburg. Compt. rend. 66, 539.

Digitized by Google

Regenerirtes Siliciumchlorid	16,2 Grm.
Unzersetztes Oxychlorid	8,0 „
$Si_4O_3Cl_5$	4,4 „
$Si_8O_8Cl_8$	7,0 „
$Si_{16}O_{20}Cl_{12}$	0,8 „
$Si_{4n}O_{6n}Cl_{2n}$	1,0 „
Verlust bei der fraktionirten Destillation	1,1 „
Angewandtes Oxychlorid	38,5 „

Die relativen Mengen der verschiedenen, in dem Rohproducte enthaltenen Körper ändern sich je nach der angewandten Temperatur und nach der Geschwindigkeit, mit welcher die Dämpfe den erhitzten Raum durchstreichen. So haben wir bei einem Versuche, bei welchem wir die Hitze länger einwirken liessen, fast alles ursprüngliche Oxychlorid und grösstentheils $Si_4O_3Cl_5$ zersetzen können.

Diese Reactionen vollziehen sich bei einer Temperatur, bei welcher das Chlor des Chlorsiliciums kaum merklich von Sauerstoff verdrängt wird. Wenn wir beim Durchleiten von Sauerstoff und Siliciumchlorid durch ein etwa auf 1200° erhitztes Porcellanrohr die ganze Reihe der Oxychloride erhalten haben, so geht daraus hervor, dass unabhängig von der direkten Einwirkung des Sauerstoffs auf Siliciumchlorid secundäre Reactionen eintreten, welche durch die an verschiedenen Stellen des erhitzten Rohrs stattfindende Zersetzung bedingt sind.

Bei der Vergleichung unserer Resultate mit schon bekannten und wissenschaftlich begründeten Thatsachen haben wir die grösste Aehnlichkeit der von fortschreitender Condensation begleiteten Zersetzung unserer Oxychloride mit jener Reihe bemerkenswerther Erscheinungen gefunden, in welchen Herr Berthelot, vom Acetylen ausgehend, einfach durch Einwirkung der Hitze zu den mannigfaltigsten condensirten Kohlenwasserstoffen gelangt.

Digitized by Google

Ueber den Montebrasit (Amblygonit) von Montebras;

von

Franz v. Kobell.

(Aus den Sitzungsberichten der math.-phys. Classe der Bayerischen Akademie der Wissenschaften vom 3. Februar 1872.)

Unter dem Namen Montebrasit, von Montebras (Creuse) in Frankreich, haben Moissenet und Des Cloizeaux eine Mineralspecies bekannt gemacht[1]), welche zu den Fluophosphaten gehört und in den physischen Eigenschaften wesentlich mit dem Amblygonit übereinstimmt, in der Mischung aber nach der Analyse von Moissenet auffallende Verschiedenheit zeigt, wie aus nachstehender Zusammenstellung erhellt:

a. Analyse des Amblygonit von Arnsdorf bei Penig von Rammelsberg[2]),

b. Analyse des Montebrasit von Moissenet.

	a.	b.	
Fluor	8,11	26,50	
Phosphorsäure	48,00	21,80	
Thonerde	36,26	38,20	
Lithion	6,33	6,50	
Natron	5,48	6,70	
Kali	0,43	—	
	104,51	2,00	Kalkerde
		2,25	Quarz
		0,60	Glühverlust
		104,55.	

Moissenet berechnet mehrere Formeln für die gefundene Mischung, und Gaudin giebt dazu ein Bild von

---

[1]) Mémoire sur un nouveau Fluophosphate trouvé dans le Gite d'Etain de Montebras (Creuse) par M. L. Moissenet, Ingénieur des Mines, Professeur de Docimasie à l'École des Mines, avec une Note sur la Montebrasite par M. Des Cloizeaux, Membre de l'Institut. Paris 1871.

[2]) Pogg. Ann. 1845, 64, 267.

Digitized by Google

der Lagerung und Anordnung der Moleküle, woraus sogar der Spaltungswinkel des Minerals zu 106° 15′ 36″ hervorgeht.

Dieses Mineral und der Amblygonit gehören nach Des Cloizeaux beide zum klinorhomboidischen System und sind nach zwei Richtungen unter einem Winkel von 105—106° spaltbar. Das spec. Gewicht ist bei beiden 3,1, der Glanz derselbe, theils zum Perlmutterglanz, theils zum Fettglanz geneigt, die Härte ist ebenfalls dieselbe = 6. Beide werden durch Erwärmen schwach phosphorescirend mit weisslichem Lichte. Das allgemeine chemische Verhalten ist dasselbe. Sie schmelzen in sehr feinen Splittern schon am Saum einer Stearinflamme, v. d. L. die Flamme rothgelb färbend[1]), zu einem weissen emailartigen Glase, welches nicht alkalisch reagirt. Sie werden von Salzsäure nur schwer, von Schwefelsäure bei längerer Einwirkung und Kochen vollständig unter Entwicklung von Flusssäure aufgelöst.

Diese auffallende Aehnlichkeit und die Schwierigkeiten, welche mit der chemischen Analyse solcher Mischungen verbunden sind, bestimmten mich, die Analyse des Montebrasit zu wiederholen und ich konnte dazu ganz frische durchscheinende Stücke benützen. Ich richtete zunächst meine Aufmerksamkeit auf die Bestimmung des Hauptbestandtheils, der Phosphorsäure. Ich wählte dazu die Fällung mit molybdänsaurem Ammoniak bei hinreichend anwesender Salpetersäure und weiter die Umwandlung des Präcipitats in phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, welche dann geglüht, abermals in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt, wieder geglüht und gewogen wurde. Das eine Mal wurden 2 Grm. der Probe, mit Kieselerde gemengt, mit kohlensaurem Natron-Kali aufgeschlossen und die Phosphorsäure aus der Lauge bestimmt, beim zweiten Versuche mit 1 Grm. wurde die ohne Kieselerde aufgeschlossene Masse in Salpetersäure gelöst und die Phosphorsäure aus der Lösung gefällt. Das Mittel aus beiden wohl

[1]) Der Amblygonit von Hebron färbt die Löthrohrflamme schön roth, muss also mehr Lithion enthalten.

Digitized by Google

übereinstimmenden Versuchen ergab 45,91 p.Ct. Phosphorsäure, also mehr als das Doppelte von der Angabe Moissenet's.

Das Fluor bestimmte ich theils durch Zersetzung des Minerals unter dem Glasglocken-Apparat, wie ich ihn bei den Analysen des Triplit, des Zwieselit etc.[1]) angewendet habe, theils durch Mengen des feinen Pulvers mit dem gleichen Gewicht Kieselerde und halbstündiges scharfes Glühen vor dem Gebläse. Mit dem Glockenapparat erhält man im vorliegenden Fall leicht zu wenig Fluor, weil das mit der concentrirten Schwefelsäure gebildete Thonerdesulphat unzersetzte Theilchen des Minerals umhüllen kann.

Die Alkalien bestimmte ich durch Zersetzung der Probe mit Schwefelsäure, Abrauchen der Säure, Lösen in Salzsäure, Fällen der Schwefelsäure durch Chlorbaryum, dann mit Zusatz von Eisenchlorid Fällen der phosphorsauren Thonerde mit Ammoniak, des Baryts durch kohlensaures Ammoniak, Abdampfen etc. Zur Scheidung des Lithions vom Natron erhitzte ich die Chloride dieser Alkalien in einer tarirten leichten Platinschaale bis zum anfangenden Schmelzen, wog dann die Salze und liess die Schaale stehen, bis nach etwa 24 Stunden das Chlorlithium Wasser angezogen hatte (natürlich geschah dieses in einer Luft, deren Feuchtigkeitszustand auf Chlornatrium nicht wirkte), dann übergoss ich die theilweise zerflossene Masse mit einem Gemisch von Alkohol und Aether, decantirte vorsichtig und wiederholte dieses. Zuletzt wurde das Chlornatrium getrocknet und gewogen. Ich habe mich durch einen synthetischen Versuch überzeugt, dass diese einfache Art der Scheidung, gehörig ausgeführt, ganz befriedigende Resultate giebt.

In zwei weiteren Analysen wurde die Probe mit Kieselerde gemengt, mit kohlensaurem Natron-Kali aufgeschlossen und aus dem ausgelaugten Rückstand nach Abscheidung der Kieselerde die Thonerde und der Kalk nach bekanntem Verfahren bestimmt.

Das Resultat der Analyse war:

[1]) Dies Journal **92**, 7.

Digitized by Google

Fluor	9,00	9,00	
Phosphorsäure	45,91	45,91	
Thonerde	35,50	35,50	
Lithion	6,70	3,127	Lithium
Natron	5,30	3,934	Natrium
Kalk	0,50	0,143	Calcium
Kieselerde	0,60	0,60	
Wasser	0,70	0,70	
	104,21	98,914.	

Man sieht, dass die Analyse so nahe mit Rammelsberg's Analyse des Amblygonit von Penig übereinstimmt, dass kein Zweifel sein kann, dass das analysirte Mineral von Montebras Amblygonit sei. Ob Moissenet eine andere Species als ich analysirt habe, oder welches sonst der Grund der Differenzen unserer Analysen[1]) ist, kann ich nicht sagen, soweit es aber seine Beschreibung beurtheilen lässt, analysirte ich gleiches Material und muss vorläufig den Montebrasit als der Species Amblygonit zugehörig betrachten, bis weitere Analysen, die für das interessante Mineral nicht fehlen werden, Aufklärung darüber geben.

Des Cloizeaux hat für das Mineral von Montebras allerdings, dem Amblygonit gegenüber, Verschiedenheiten im optischen Verhalten aufgefunden, indem die Dispersion der Axen $\varrho > v$ gab, beim Amblygonit dagegen $\varrho < v$, man kann aber mit ähnlichen Differenzen allein nicht wohl Species aufstellen, wie es auch nicht bei den Glimmern und Topasen der verschiedenen Axenwinkel wegen geschieht und wie auch Des Cloizeaux am Apophyllit, Chabasit und Pennin auf Grund ihrer z. Thl. positiven, z. Thl. negativen Strahlenbrechung, keine besonderen Species angenommen hat.

[1]) Moissenet sagt bei der Discussion seiner Analyse: „Outre les inexactitudes qui affectent les dosages, il est bon de se rappéler que les échantillons obtenus jusqu'ici n'offrent pas tous les caractères de pureté de cristaux bien définis et exempts de mélange; en sorte que la substance analysée présente sans doute quelques variations, ou aberrations naturelles, quant au type auquel elle se rapporte." Dass dergleichen Variationen vorkommen können, ist, wie auch bei den Mischungen anderer Mineralspecies, nicht zu bezweifeln, sie bleiben aber dann immer innerhalb gewisser Grenzen, welche die Resultate der angeführten Analysen weit überschreiten.

Digitized by Google

Der Amblygonit, bisher eine Seltenheit, kommt zu Montebras massig derb in Begleitung von Wavellit und Kalait auf einer Zinnerzlagerstätte vor und scheinen letztere Mineralien z. Thl. durch Zersetzung des Fluophosphats entstanden zu sein. Da sie viel Wasser enthalten (28 u. 18 p.C.), so giebt ein Glühverlust der zur Analyse gewählten Proben des Minerals von Montebras leicht Aufschluss, ob erhebliche Einmengungen der Species Wavellit und Kalait darin enthalten sind. Sowohl bei den von Moissenet als bei den von mir analysirten Proben kann dieses nicht der Fall gewesen sein.

Die Stellung der modernen Chemie zur metallurgischen Praxis.

Vorschläge zur Annäherung[1])

von

Dr. Clemens Winkler.

Der gewaltige Umsturz, welchen die chemischen Theorien innerhalb der letzt verflossenen Jahre erfuhren, hat der Wissenschaft selbst zwar zum eminenten Nutzen gereicht, er hat aber auch eine Kluft aufgerissen, die sich

[1]) Die Redaction hat geglaubt, den Lesern des Journals für praktische Chemie die Ansichten eines angesehenen technischen Chemikers wiedergeben zu sollen, wodurch derselbe bezweckt, seinen Fachgenossen zum Verständniss der neueren theoretisch-chemischen Anschauungen eine Brücke zu bauen. Der berechtigte Wunsch, man möge allseitig eine Uebereinstimmung der formalen Schreibweise unserer chemischen Formeln erstreben, hat zur Zeit leider noch wenig Aussicht auf Erfüllung. Die Verschiedenheit der in obiger Abhandlung mehrfach besprochenen chemischen Schreibweise des Redacteurs dieses Journals von der vieler anderer Chemiker ist beispielsweise nichts weniger als eine blos formale, sie hat eine entschieden reale Basis und ist durch die Verschiedenheit der Anschauung von der chemischen Constitution z. B. der Sauerstoffsäuren und -Salze bedingt.

Die metallische Natur des Wasserstoffs wird gegenwärtig wohl kaum noch von den Chemikern angezweifelt. Wenn wir gleichwohl die

Digitized by Google

in bedenklicher Weise zu erweitern droht, und an deren Ausfüllung nun allen Ernstes gedacht werden möchte. Auf der einen Seite dieser Kluft finden wir die Jünger der rein theoretischen Chemie, in idealem Streben Stein um Stein zum Gebäude einer neuen Anschauungsweise fügend; auf der anderen stehen rathlos die Vertreter der chemischen Praxis, denen ihr Heim niedergerissen wurde, und die nun an Stelle desselben zwar einen stolzen, stylvollen Prachtbau entstehen sehen, jedoch keine Brücke finden können, welche sie in diese künftige Wohnstätte überführt, und die verlangend nach der Hand der bauenden Genossen greifen, damit sie ihnen über den entstandenen Abgrund hinüber helfen möchte.

Wohl keinen Zweig der chemischen Technik trifft aber diese Umgestaltung der Dinge so empfindlich, wie den, welcher sich die Gewinnung der Metalle zur Aufgabe gemacht, welcher täglich die mannigfaltigsten anorganisch-chemischen Processe zu betreiben und fast sämmtliche der wichtigeren Elemente im grossen Maassstabe zu handhaben hat: die Metallurgie.

Die Metallurgie, welche ihrer Zeit unbestritten wesentlich zur Entwicklung der chemischen Wissenschaft beigetragen hat, muss jetzt erkennen, dass der ehemalige Pflegling ihr in ungestümem Jugendmuthe zu entrinnen droht und dass sie alle Kräfte in Bewegung zu setzen habe, um ihn einzuholen und fortan mit ihm gleichen Schritt zu halten.

Bei der ausserordentlichen Mannigfaltigkeit der metallurgischen Processe, der endlosen Verschiedenheit des zu verarbeitenden Materials und der grossen Zahl der bei jenen Processen in Action tretenden Stoffe vermag der Hüttenmann nicht, seine Berufsthätigkeit in eine Schablone zu zwängen, oder nach bestimmten Recepten zu arbeiten,

---

Sauerstoffsäuren nicht auch zu den Sauerstoffsalzen zählen, so hat das seinen Grund theils im Herkommen, theils in dem von den Eigenschaften der Salze doch immer sehr abweichenden Verhalten jener Säuren. Man würde auch kaum etwas dadurch gewinnen, wollte man statt Schwefelsäure oder Schwefelsäurehydrat, schwefelsaures Wasserstoffoxyd sagen. D. Red.

Digitized by Google

wie manche andere technisch-chemische Branche dies wenigstens in gewissem Maasse zulässt. Deshalb werden gerade an den Hüttenmann erhöhte Anforderungen gestellt und diese Anforderungen wachsen unablässig mit der fortlaufenden Vervollkommnung der Hüttenkunde, welche letztere sich schon längst nicht mehr ausschliesslich auf die Gewinnung der Metalle, sondern auch auf die Zugutemachung lästiger oder schädlicher Abfallproducte, wie z. B. auf die Condensation des Hüttenrauchs, die Erzeugung von Säuren, Salzen und Präparaten aller Art erstreckt.

Während aber die Metallurgie im Laufe der Jahre zu bewundernswerther Entwicklung gelangte, eilte auch die Chemie ihrerseits mit Riesenschritten weiter und begann ihre Lorbeeren vorzugsweise auf organischem Gebiete zu pflücken, einem Gebiete, welches dem Hüttenmann fern liegt, auf welchem sich dauernd heimisch zu machen, ihm seine Berufsthätigkeit nicht erlaubt. So ist es gekommen, dass dem Pulsschlage der Wissenschaft, welcher früher vom Anorganischen nach dem Organischen ging, die Rückströmung folgte, und dass heute einzig die organische Chemie Theorien dictirt und ihre Anschauungsweise für die gesammte Wissenschaft, den anorganischen Theil mit inbegriffen, geltend macht.

Es soll durchaus nicht bestritten werden, dass diese einheitliche Dictatur in jeder Beziehung richtig und naturgemäss ist. Die Chemie ist eben eine Wissenschaft und kann als solche keinem Doppelregimente unterliegen, ja es ist nur zu wünschen, dass die bereits angebahnte Verschmelzung des organischen mit dem anorganischen Theil recht bald zur gründlichen Durchführung kommen möchte. Wohl aber soll über dem Idealen das Reale nicht vergessen werden; die theoretische Chemie darf nicht achtlos über das Aschenbrödel der Technik hinwegsteigen, denn dieses ist es, welches ihre Errungenschaften der Welt eigentlich dienst- und nutzbar macht, indem es dieselben in Capital umsetzt.

Und von solchem Vorwurf lässt sich die theoretische Chemie unsrer Tage nicht völlig freisprechen, mag ihr

Digitized by Google

Schaffen im Allgemeinen noch so sehr imponiren. Denn wenn der technische Chemiker, wenn z. B. der Hüttenmann nur mit Mühe im Stande war, ihrem Fluge zu folgen, so lag dies weniger in einem Mangel an Streben seinerseits, als vielmehr darin, dass die modernen Theorien, dass ganz besonders die heutige chemische Schreibweise und die Vorstellungen, welche sich an dieselbe knüpfen, für die Praxis nicht praktisch genug sind. Der Hüttenmann muss auf dem Gebiete der anorganischen Chemie vollständig heimisch sein, wenn er seine Zwecke erreichen will. Jeden Process, den er leitet, jede Phase, jede Umwandlung desselben, muss er sich klar vergegenwärtigen, im Geiste formuliren, er muss mit einem Worte chemisch denken und fühlen können. Und das hat für ihn bei der modernen Auffassungsweise denn doch seine Schwierigkeiten.

Man setze z. B. den einfachen Fall, dass der Hüttenmann einen Kupferstein der Röstung unterwirft. Er beobachtet dabei, dass die Bestandtheile desselben, Kupfer und Schwefel, sich mit dem Sauerstoff der Luft verbinden, dass ein Theil des Schwefels als gasförmiges Oxydationsproduct entweicht, welches aus 1 Atom Schwefel und 2 Atomen Sauerstoff besteht und welches seither schweflige Säure genannt wurde, für welches er aber eben so gern die Bezeichnung „Schwefligsäureanhydrid" oder „Schwefeldioxyd" gelten lassen wird. Gegen Ende der Röstung hört die Bildung dieses Gases auf; an seine Stelle tritt bei vermehrter Hitze ein anderes, von dem genau bekannt ist, dass es auf 1 Atom Schwefel 3 Atome Sauerstoff enthält. Dieses zweite Gas bildet an der Luft dicke, weisse Nebel, indem es sich mit dem darin vorhandenen Wasser, H_2O, verbindet und sich damit zu einer Flüssigkeit verdichtet, welche, wie die Entstehung zeigte, aus SO_3 und H_2O zusammengesetzt ist und deshalb H_2O, SO_3 geschrieben und Schwefelsäurehydrat genannt wurde.

Nach dieser dualistischen Auffassungsweise wurde der Sauerstoff, welcher in SO_3 enthalten ist und der, welcher im H_2O hinzutrat, getrennt gehalten; man betrachtete die Verbindung als zusammengesetzt aus zwei sauerstoffhal-

Digitized by Google

tenden Atomgruppen von verschiedenem elektrochemischen Verhalten, einer elektropositiven, der Basis — hier H_2O — und einer elektronegativen, der Säure, hier SO_3 Man nahm also an, dass das Wasser im Schwefelsäurehydrat die Rolle einer schwachen Base spiele; wurde dasselbe durch eine stärkere Basis, z. B. Natron, ersetzt, so entstand ein Salz, schwefelsaures Natron.

Anders fasst die neuere Chemie die Zusammensetzung des Schwefelsäurehydrats auf. Sie kann in der Atomgruppe SO_3 keine Säure erblicken, sondern sieht die Säure erst beim Hinzutritt von H_2O entstehen. Denn, sagt sie, wasserfreie Schwefelsäure (Schwefelsäureanhydrid) vermag die für lösliche Säuren charakteristische Veränderung mancher Pflanzenfarben nicht zu bewerkstelligen, der saure Charakter offenbart sich erst beim gleichzeitigen Vorhandensein von Wasser. Demgemäss betrachtet man jetzt die Schwefelsäure als eine wasserstoffhaltige Verbindung, deren Wasserstoff bei der Einwirkung metallischer Hydrate unter Wasseraustritt theilweise, oder ganz durch Metalle ersetzt werden kann, als die Verbindung von 2 H mit der Atomgruppe SO_4, als H_2SO_4. Werden die darin enthaltenen 2 Atome Wasserstoff durch ein Metall, z. B. durch Natrium, vertreten, so entsteht ein Salz, Na_2SO_4, welches dem ehemaligen schwefelsauren Natron entspricht und jetzt Natriumsulfat genannt wird.

Die Atomgruppe SO_4, belehrt uns die moderne Chemie weiter, welche bei Abtrennung der beiden Wasserstoffatome vom Schwefelsäuremolekül übrig bleibt, belegt man auch mit dem Namen salzbildender Rest. Dieser Rest lässt sich als zweiatomiges Radical auffassen, welches mit jenen 2 H gerade so verbunden ist, wie im Wasser 1 Atom des zweiwerthigen Sauerstoffs mit 2 Atomen einwerthigem Wasserstoff. Trennt man in gleicher Weise vom Wassermolekül 1 Atom Wasserstoff ab, so erhält man den salzbildenden Rest des Wassers: $H_2O - H = OH$, eine hypothetische Verbindung, die man mit dem Namen Hydroxyl belegt hat. Man kann nun auch in der Schwefelsäure das zweiatomige Radical SO_2 annehmen und dieses als

Digitized by Google

mit 2 OH verbunden betrachten. Demgemäss erhält man den typischen Ausdruck $SO_2'' \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$.

Der Wasserstoff des in dieser Verbindung enthaltenen Hydroxyls kann aber ganz oder zum Theil durch ein positives Radical, z. B. Na, ersetzt werden; ist diese Ersetzung eine nur theilweise, so erhält man ein saures Salz $SO_2'' \begin{cases} ONa \\ OH \end{cases}$, Natriumbisulfat (das frühere saure schwefelsaure Natron), ist sie jedoch vollständig, so entsteht ein neutrales Salz $SO_2'' \begin{cases} ONa \\ ONa \end{cases}$, das Natriumsulfat, oder ehemalige schwefelsaure Natron.

Diese Auffassungsweise, welche demjenigen verständlich erscheint, der sich einmal mit der Vorstellung höchst beweglicher Atomgruppen vertraut gemacht hat, will sich nun mit der Anschauung, die sich für den Praktiker aus der directen Beobachtung ergiebt, durchaus nicht vereinbaren lassen. Wenn, wie erwähnt, der Hüttenmann ein Schwefelmetall durch Röstung oxydirt und die gebildeten Sulfate durch erhöhte Hitze zerlegt, so hat er die Bildung der Atomgruppe SO_3 vor Augen und beobachtet täglich deren directe Verbindung mit dem in der Luft enthaltenen H_2O. Für ihn muss es also das Natürlichste sein, diese Verbindung als aus SO_3 und H_2O zusammengesetzt anzusehen und sie H_2O, SO_3 zu schreiben, wie die Binärtheorie es that. Die moderne Lehre verbietet ihm dies; sie nöthigt ihn zu einer Anschauungsweise, die ihm von seinem Standpunkte aus in hohem Grade unnatürlich und gezwungen erscheinen muss, sie fordert von ihm, die Bestandtheile von SO_3 und H_2O, nach erfolgtem Zusammentritt beider, willkührlich anders zu gruppiren, ohne dass er die Nothwendigkeit dieser veränderten Gruppirung einzusehen vermag.[1]) Entweder muss er das Sauerstoffatom

[1]) Die Annahme einer veränderten Gruppirung der Bestandtheile des Schwefelsäurehydrats nach der Vereinigung von SO_3 und H_2O folgt aus dem Volumgesetz. Eine blos additionelle Verbindung von 2 Vol. SO_3 und 2 Vol. H_2O würde den Raum von 4 Volumen er-

Digitized by Google

vom Wassermolekül losreissen, indem er es dem in der Verbindung SO_3 enthaltenen Sauerstoff zugesellt und ein Radical SO_3 annimmt, von dem er keine Vorstellung haben kann, weil es überhaupt noch nie dargestellt wurde, und in diesem Falle schreibt er Schwefelsäure empirisch H_2SO_4; oder aber, er bedient sich der typischen Schreibweise $SO_2'' \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$ und beraubt die Verbindung SO_3 eines Atomes Sauerstoff, welches er dem Wasser anfügt und dadurch die Existenz eines ebenfalls hypothetischen Körpers, des Hydroxyls, annimmt. Statt also den Vorgang bei der Bildung des Schwefelsäurehydrats so aufzufassen, wie er sich vor den Augen des Beobachters thatsächlich vollzieht, soll dieser sich zu einer Umgruppirung der Atome entschliessen und Verbindungen in den Kreis seiner Vorstellung einführen, die hypothetisch und deshalb für ihn fabelhaft, unfassbar sind. Will man gerecht sein, so wird man zugeben, dass dies zu viel vom Praktiker verlangt ist.

Führen wir jedoch das angezogene Beispiel durch. Wenn man gerösteten Kupferstein der Auslaugung unterwirft, so erhält man eine Lösung von Kupfervitriol uud aus dieser beim Abdampfen das feste Salz. Wird der entwässerte Kupfervitriol der Glühhitze ausgesetzt, so zerfällt er in entweichende Schwefelsäure, SO_3, und zurückbleibendes Kupferoxyd, CuO. Was ist nun natürlicher, als dass der Hüttenmann sich den Kupfervitriol als aus diesen beiden Bestandtheilen zusammengesetzt denkt und seine Formel in dualistischer Weise CuO, SO_3 schreibt? Statt dessen zwingt ihn die moderne Chemie zu der Annahme, der blaue Vitriol sei die Verbindung von metallischem Kupfer mit dem hypothetischen Radical SO_4, er sei $CuSO_4$, oder sie nöthigt ihn, denselben als $SO_2'' \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$ aufzufassen, worin der einwerthige Wasserstoff der beiden Hydroxylmoleküle durch ein Atom des bivalenten Kupfers vertreten ist und ihn $\left.\begin{matrix} SO_2'' \\ Cu'' \end{matrix}\right\} O_2$ zu schreiben.

füllen, während das Schwefelsäurehydrat thatsächlich die doppelte Dichte besitzt. (D. Red.)

Digitized by Google

Ich fühle mich nicht berufen, als Kritiker einer Theorie aufzutreten, welche von den Koryphäen der Wissenschaft auf- und ausgebaut worden ist, die ich schon deshalb hochhalten muss und die grossen Nutzen gestiftet hat, weil sie besser, als sonst eine, geeignet ist, Klarheit in die chemischen Vorgänge zu tragen. Darf aber der technische Chemiker still und theilnahmlos auf die Umwälzungen blicken, welche sich auf einem Terrain vollziehen, auf dem er heimisch sein, heimisch bleiben muss, wenn er den Anforderungen seines Berufs genügen will, soll er resignirt zusehen, wie ihm der Boden unter den Füssen schwankt und völlig zu verschwinden droht? — Gewiss soll und darf er das nicht. Er muss im Gegentheil danach trachten, einen Weg zu finden, der ihn auf's Neue mit der theoretischen Wissenschaft, dieser ihm unentbehrlichen Leiterin vereinigt, und wenn ihm dies wider Erwarten nicht gelingen sollte, dann hat er wenigstens seine Pflicht gethan und vermag nichts weiter, als auszuharren, in der Hoffnung, dass sie sich ihm früher oder später wieder nähern werde.

Diesen Weg aufzufinden, hat aber, wie sich nicht leugnen lässt, seine grossen Schwierigkeiten. Vor Allem wird es am Techniker sein, in das Wesen der neuen Anschauungsweise nach Möglichkeit einzudringen und sich gewisse Begriffe anzueignen, die sich als unumstössliche Wahrheiten erwiesen haben und deshalb ihren Platz in der Wissenschaft auf alle Zeiten behaupten werden. Dies gilt zunächst von der Adoption der Begriffe Atom und Molekül, von der Berücksichtigung der verschiedenen Werthigkeit der Elemente und der Annahme der daraus folgenden Atomgewichte an Stelle der früheren Aequivalentzahlen. Die Annahme der modernen Theorien bis zu diesem Grade verträgt sich nicht allein vollkommen mit den Bedürfnissen des Praktikers, sie wird sogar nur dazu dienen, sein chemisches Denken klarer und schärfer zu machen. Die Einbürgerung der neuen Schreibweise bis zu diesem Grade dürfte bei ihm schon um deshalb geringe Schwierigkeit haben, als sie vielfach an eine frühere er-

Digitized by Google

innert, welcher Berzelius' Theorie vom Doppelatom zu Grunde lag. Denn schon dieser gab, indem er Wasserstoff H und Wasser HO schrieb, der Thatsache Ausdruck, dass die Atome des Wasserstoffs stets paarweise in Verbindungen eintreten; die moderne Chemie stellt dies präciser dadurch dar, dass sie den Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ annimmt und Wasser $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ oder empirisch H_2O schreibt. Diese Formel drückt gleichzeitig das Atom- und das Volumverhältniss aus, in welchem Wasserstoff und Sauerstoff sich zu Wasser vereinigen; sie sagt uns, dass sich 2 Vol. H mit 1 Vol. O zu 2 Vol. H_2O verbunden haben, sie veranschaulicht uns ferner das Gesetz, dass die Moleküle aller einfachen und zusammengesetzten Körper gleich gross sind, dass sie denselben Raum einnehmen, wie zwei Atome Wasserstoff, dass somit dass Wassermolekül H_2O dem Wasserstoffmolekül HH an Grösse gleich ist.

Schwerer vereinbar mit den Bedürfnissen des Praktikers erscheint dagegen die Annahme von bestimmten Atomcomplexen, die man sich als Radicale fungirend denkt, oder von Resten, wie man sie durch Subtraction gewisser Bestandtheile einer gesättigten Verbindung von deren Summe erhält.

Die Richtung der modernen Chemie geht vorwiegend dahin, an Stelle der früheren molekularen Auffassungsweise die atomistische zu setzen und die Verbindungen aus der Sättigungscapacität der Grundstoffe zu erklären. Während man also beispielsweise ehemals die Constitution der Sauerstoffsalze so definirte, dass man sie sich als aus zwei an sich abgeschlossenen Atomgruppen, dem Molekül Basis und dem Molekül Säure zusammengesetzt dachte, deren Vereinigung als die Folge des zwischen ihnen bestehenden elektrochemischen Gegensatzes betrachtet wurde, während man also in der Entstehung des schwefelsauren Natriumoxyds einfach den Zusammentritt des elektropositiven basischen Oxyds Na_2O mit dem elektronegativen sauren Oxyd SO_3 erblickte und die zwischen beiden herr-

Digitized by Google

schende elektrische Spannung mit der Vereinigung beider als aufgehoben ansah, ohne deshalb eine Veränderung der beiden Moleküle Na_2O und SO_3 durch Umlagerung ihrer Atome vorauszusetzen, nimmt die neuere Chemie eine solche Umlagerung an; sie sieht in der Verbindung nicht die einfache Addition von $Na_2O + SO_3$, sondern vielmehr die Vereinigung zweier Radicale, des einfachen einatomigen Basisradicals Na mit dem zusammengesetzten diatomen Säureradical SO_2, welche durch zwei Sauerstoffatome zusammengehalten werden. Während ein Atom dieses Sauerstoffs die beiden vorhandenen Atome Natrium absättigt, dient das andere zur Sättigung des zweiatomigen Radicals SO_2 und man drückt dies aus durch

$$\left.\begin{matrix} SO_2'' \\ Na \\ Na \end{matrix}\right\}\begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix} SO_2'' \\ Na_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

Dem die Verbindung bewerkstelligenden Sauerstoff hat man die Bezeichnung „extraradicaler Sauerstoff" gegeben.

Ueberaus treffend und anschaulich ist die hierauf bezügliche Erklärungsweise Kolbe's, welche lautet:

„In den neutralen Sauerstoffsalzen gehört der extraradicale Sauerstoff zur Hälfte dem Metall (oder Basisradical), zur anderen Hälfte dem Säureradical an. Dieser extraradicale, diatome Sauerstoff ist das Bindemittel, die Copula, welche die beiden Glieder Metall und Säureradical zusammenhält."

Diese Erklärungsweise findet ihren symbolischen Ausdruck in der Formel

$$(SO_2)'' \left\{\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\} \begin{matrix} Na \\ Na \end{matrix}$$

und die Definition für Sauerstoffsalze lautet nun nach Kolbe:

„Sauerstoffsalze sind Verbindungen der Metalle, oder überhaupt der basische Oxyde bildenden Radicale mit Säureradicalen, welche beide durch eben so viele

Digitized by Google

Sauerstoffatome copulirt sind, als das Metall resp. das Säureradical chemische Valenzen besitzt."

Diese Art der Auffassung muss der technische Chemiker mit lebhaftester Freude begrüssen. Die Kolbe'sche Schreibweise ist so vollkommen verständlich, dass ihre allgemeine Einführung den ersten Schritt zu der ersehnten Annäherung zwischen Theorie und Praxis zu bilden vermöchte. Denn die Kolbe'schen Formeln verdienen schon insofern den Vorzug vor allen anderen, als sie auf den ersten Blick einen Vergleich mit den altgewohnten Berzelius'schen Ausdrücken zulassen. Man erhält diesen Vergleich einfach, indem man sich die eine Hälfte des copulirenden Sauerstoffs nach links, die andere nach rechts übertretend denkt, z. B. beim schwefelsauren Natriumoxyd:

$$(SO_2)'' \left\{ \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \right\} \begin{matrix} Na \\ Na \end{matrix} = SO_3,\ Na_2O = Na_2O,\ SO_3$$

oder beim schwefelsauren Bleioxyd:

$$(SO_2)'' \left\{ \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \right\} Pb'' = SO_3,\ PbO = PbO,\ SO_3$$

oder dem schwefelsauren Eisenoxyd:

$$\begin{matrix} (SO_2)'' \\ (SO_2)'' \\ (SO_2)'' \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} O_3 \\ O_3 \end{matrix} \right\} \begin{matrix} Fe''' \\ Fe''' \end{matrix} = 3\ SO_3,\ Fe_2O_3 = Fe_2O_3,\ 3\ SO_3$$

Treten die copulirenden Sauerstoffatome in einer ungeraden Zahl auf, wie z. B. bei den salpetersauren und phosphorsauren Salzen, so macht sich eine Verdoppelung der ganzen Formel nöthig, wenn man nicht mit halben Atomen rechnen will.

Die moderne Chemie betrachtet die wasserfreie Salpetersäure (Salpetersäureanhydrid) als eine Verbindung des einwerthigen Radicals NO_2 mit Sauerstoff, als $\begin{matrix} NO_2 \\ NO_2 \end{matrix} \Big\} O$, was dem empirischen Ausdruck N_2O_5 gleichkommt. Bringt man Salpetersäureanhydrid mit Wasser zusammen, so ver-

Digitized by Google

mag dessen Wasserstoff die Hälfte des Radicals NO_2 zu ersetzen und es entsteht

$$\left.\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = 2\left(\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Ein Molekül Salpetersäureanhydrid bildet also 2 Moleküle Salpetersäure und demgemäss wird deren Formel $\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O$.

In einem salpetersauren Salz ist das Wasserstoffatom der Säure durch ein Metall ersetzt, es ist z. B. salpetersaures Kaliumoxyd $\left.\begin{matrix}NO_2\\K\end{matrix}\right\}O$. Nach Kolbe würde diese Formel $(NO_2).O.K.$ geschrieben werden. Die Hälfte des copulirenden Sauerstoffs gehört dem Radical NO_2, die andre Hälfte dem Metall K an:

$$(NO_2)\left\{\begin{matrix}O_{1/2}\\O_{1/2}\end{matrix}\right\}K.$$

Der Dualist würde also diese Formel verdoppeln müssen, wenn sie ihm sofort anschaulich werden soll: er erhält dann:

$$\begin{matrix}(NO_2)\\(NO_2)\end{matrix}\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\begin{matrix}K\\K\end{matrix} = N_2O_5, K_2O = K_2O, N_2O_5.$$

Für salpetersaures Aluminiumoxyd ist der Kolbe'sche Ausdruck:

$$\begin{matrix}(NO_2)\\(NO_2)\\(NO_2)\end{matrix}\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}\right\}Al'''.$$

Auch hier giebt die Verdoppelung sofort den Vergleich mit der Berzelius'schen Formel:

$$(NO_2)_6\left\{\begin{matrix}O_3\\O_3\end{matrix}\right\}Al_2''' = Al_2O_3, 3\,N_2O_5.$$

Die phosphorsauren Salze betrachtet Kolbe als eine durch Sauerstoff bewerkstelligte Copulation des dreiwerthigen Radicals PO mit einem Metall. Ist dieses Metall bivalent, so tritt der copulirende Sauerstoff als gerade Zahl 2 auf

Digitized by Google

und die Umformung des typischen Ausdrucks in den dualistischen veranschaulicht sich von selbst:

$$\begin{matrix}(PO)'''\\(PO)'''\end{matrix}\Big\{\begin{matrix}O_3\\O_3\end{matrix}\Big\}Ca_3'' = 3\,CaO,\,P_2O_5;$$

dagegen kann diese Veranschaulichung wiederum nur durch Formelverdoppelung erreicht werden, wenn die Valenz des Basisradicals und somit die Summe der copulirenden Sauerstoffatome einer ungeraden Zahl entspricht. Silber ist einwerthig, Eisen tritt im Eisenoxyd dreiwerthig auf; man muss also, um einen Vergleich zwischen neuer und alter Schreibweise zu erhalten, auch hier Formelverdoppelung eintreten lassen:

$$2\cdot\left((PO)'''\Big\{\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}\Big\}Ag_3\right) = \begin{matrix}(PO)'''\\(PO)'''\end{matrix}\Big\{\begin{matrix}O_3\\O_3\end{matrix}\Big\}Ag_3 = 3\,Ag_2O,\,P_2O_5$$

und:

$$2\left((PO)'''.O_3.Fe'''\right) = \begin{matrix}(PO)'''\\(PO)'''\end{matrix}\Big\{\begin{matrix}O_3\\O_3\end{matrix}\Big\}\begin{matrix}Fe'''\\Fe'''\end{matrix} = Fe_2O_3,P_2O_5.$$

Aus dieser Darlegung wird der praktische Hüttenmann erkennen, dass es ihm nicht schwer fallen dürfte, sich die neue Anschauungs- und Ausdrucksweise allmählich anzueignen und in Folge dessen dauernd mit der Wissenschaft in Fühlung zu bleiben, wenn die Vertreter der Theorie seinem Bitten Gehör geben und sich entschliessen, die von Kolbe in Vorschlag gebrachte Schreibweise ausschliesslich und durchgehends einzuführen. Die Begriffsverwirrungen, welche die bisher üblichen verschiedenartigen Ausdrücke für eine und dieselbe Verbindung, z. B. für schwefelsaures Natriumoxyd

$$Na_2SO_4;\ \begin{matrix}SO_2''\\Na\end{matrix}\Big\}O_2;\ SO_2''\Big\{\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix}$$

herbeiführen mussten, würden dann aufhören und nicht nur der Hüttenmann, auch jeder technische Chemiker, dem sein Beruf keine Zeit übrig lässt, dem Ausbau des

Digitized by Google

modernen Theoriengebäudes aufmerksam zu folgen, der Mineralog, der Physiker und viele Andere würden die Einführung einer einheitlichen Formulirung mit lebhaftem Danke anerkennen.

Analog der Definition, dass „die Sauerstoffsalze Verbindungen der Metalle, oder überhaupt der basische Oxyde bildenden Radicale, mit Säureradicalen sind, welche beide durch eben so viele Sauerstoffatome copulirt sind, als das Metall, resp. das Säureradical chemische Valenzen besitzt", betrachtet Kolbe

„die Sauerstoffsäuren als Verbindungen der Säureradicale mit eben so vielen Wasserstoffatomen, als die ersteren Valenzen haben, beide durch die gleiche Anzahl von Sauerstoffatomen verbunden."

Hiernach ist Salpetersäure $(NO_2) . O. H$; Schwefelsäure $(SO_2)'' \left\{ \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \right\} \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$; Phosphorsäure $(PO)''' \left\{ \begin{matrix} O \\ O \\ O \end{matrix} \right\} \begin{matrix} H \\ H. \\ H \end{matrix}$

Man könnte also die Sauerstoffsäuren auch betrachten als Sauerstoffsalze, in denen das metallische Radical durch Wasserstoff ersetzt ist, gerade so, wie man umgekehrt bei der Entstehung von Salzen die Substitution des in der Säure enthaltenen Wasserstoffs durch ein Metall annimmt.

Warum, so muss der Praktiker fragen, geht man nicht einen Schritt weiter, warum fasst man den Wasserstoff nicht selbst als ein metallisches Radical auf, indem man ihn der Gruppe der Metalle anreiht?

Diese Frage dürfte volle Berechtigung haben. Wasserstoff kann in seinen Verbindungen nicht nur durch ein Metall vertreten werden, eine Fülle von Beobachtungen weist auch unzweideutig darauf hin, dass er selbst ein Element von scharf ausgeprägtem metallischem Charakter sei und dass ihm die Chemie aller Zeiten einen falschen Platz in der Reihe der Grundstoffe angewiesen habe. Es muss in der That auffallen, dass die classischen Arbeiten

Digitized by Google

Graham's über das Wasserstoffpalladium und die Occlusion des Wasserstoffs überhaupt von so oberflächlicher Wirkung auf die chemischen Theorien bleiben konnten, und dass man bis heute nicht wenigstens einmal den Versuch gemacht hat, den Wasserstoff als Metall aufzufassen, während man sich doch umgekehrt nicht scheute, das seit Jahrhunderten als Metall figurirende Zinn den Metalloiden anzureihen.

Wie beim Zinn, beim Wismuth u. A. die früher maassgebenden äusseren Kennzeichen in den Hintergrund getreten sind, und man bei der Classification dieser Elemente ihren chemischen Charakter in erste Linie stellt, so können auch die äusseren Eigenschaften des Wasserstoffs uns nicht zwingen, denselben als nicht-metallischen Körper zu betrachten, wenn er sich chemisch den Metallen verwandt zeigt.

Sein specifisches Gewicht weicht zwar ausserordentlich von dem der Metalle ab, aber es liegt keine Veranlassung vor, diese Abweichung eine unmögliche zu nennen, wenn wir die, wenn auch nicht so grossen, doch immerhin sehr beträchtlichen Unterschiede im specifischen Gewicht anderer metallischer Elemente in Betracht ziehen. Sein Auftreten als Gas ist nicht merkwürdiger, als der flüssige Zustand des Quecksilbers, seine Permanenz nicht auffallender, als die Unschmelzbarkeit mancher Metalle, und wenn wir erwägen, dass der Schmelzpunkt des Platins über + 2000°, der des Quecksilbers aber bei — 40° liegt, so ist dies eine Differenz, die zu der Annahme berechtigt, dass die Ueberführung des Wasserstoffs in einen anderen Aggregatzustand gelingen werde, sobald man Mittel besitzt, die Temperatur in demselben Maasse vom Nullpunkte ab zu erniedrigen, in welchem man sie jetzt bereits zu erhöhen vermag.

Die Lösungsaffinität, welche zwischen Metallen obwaltet und welche der Amalgamationsprocess recht deutlich vor Augen führt, beobachten wir auch zwischen Metallen und Wasserstoff. Quecksilber vermag feste Metalle schon bei gewöhnlicher Temperatur zu durchdringen,

Digitized by Google

Wasserstoff durchdringt sie, abweichend von anderen Gasen, in der Glühhütze und scheint dabei in ähnlicher Weise eine Verdichtung zu erleiden, wie Quecksilberdampf in einem darin aufgehängten Stück Blattgold. Es ist ferner nachgewiesen, dass gewisse Metalle beim Erhitzen und Erkaltenlassen im Wasserstoffstrome eine grosse Menge des Gases in sich aufnehmen, ohne ihre metallischen Eigenschaften zu ändern, nicht zu gedenken des Wasserstoffplatins und Wasserstoffpalladiums Graham's, welche ihren Entdecker zu dem wohl begründeten Schluss führten, dass Wasserstoff im festen Zustande „ein weisses, magnetisches Metall von ziemlicher Zähigkeit, erheblichem elektrischen Leitungsvermögen und ohngefähr dem specifischen Gewichte 0,733 sein müsse".

Diese von einer so gewichtigen Autorität ausgesprochene Vermuthung gewinnt aber ausserordentlich an Wahrscheinlichkeit, wenn man versucht, die Wasserstoffverbindungen als Verbindungen eines metallischen Elementes aufzufassen.

Wasserstoff als metallischer einfacher Körper — Hydrogenium — betrachtet, würde sich der Gruppe der einatomigen Metalle anreihen. Gleich diesen bildet es mit Sauerstoff zwei Verbindungen; ein Monoxyd H_2O und ein Bioxyd H_2O_2.

Als Wasserstoffmonoxyd, Hydroxyd, haben wir das Wasser zu betrachten, welches sich insofern vor anderen Metalloxyden auszeichnet, als es, in Folge seines allgemeinen Vorkommens, sowie seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften, sich unablässig in Action befindet und fast an allen auf der Erde statt findenden Vorgängen theilnimmt.

Das Wasserstoffoxyd wird, gleich vielen anderen Metalloxyden, durch Körper, deren Verwandschaft zum Sauerstoff vorwiegt, reducirt, wobei sich Hydrogenium in elementarer Form abscheidet, so z. B. durch Kohlenstoff, durch leicht oxydirbare Metalle, wie Eisen, Mangan, Zink

Digitized by Google

u. s. w., in der Glühhitze; Metalle, welche in Wasser lösliche Oxyde bilden, vermögen den Wasserstoff schon bei gewöhlicher Temperatur frei zu machen, wie z. B. Kalium; andere, deren Oxyde nicht in Wasser löslich sind, bedürfen, um Wasserstoffoxyd schon in der Kälte zu zersetzen, der Gegenwart eines dritten Körpers, welcher die Lösung vermittelt. Zink allein vermag in der Kälte das Wasserstoffoxyd nicht zu reduciren, weil Zinkoxyd in Wasser unlöslich ist, dagegen erfolgt die Reduction sofort in Gegenwart von Schwefelsäure, denn diese vermag das Zinkoxyd in Lösung überzuführen. Blei zerlegt den Dampf des Wasserstoffoxyds in der Weissgluth; in der Kälte wirkt es jedoch selbst bei Gegenwart von Schwefelsäure nicht zerlegend ein, weil es mit dieser keine lösliche Verbindung einzugehen vermag.

Das Wasserstoffoxyd zeichnet sich durch die Neigung aus, mit vielen anderen Metalloxyden in Verbindung zu treten, mit ihnen Doppeloxyde zu bilden, ähnlich, wie wir das Kaliumchlorid sich häufig mit anderen Chlormetallen zu Doppelchloriden vereinigen sehen. Diese Doppeloxyde entsprechen den früheren Oxydhydraten, oder den Hydroxyden der modernen Chemie. Die Verwandtschaft, welche zwischen Metalloxyden und Wasserstoffoxyd obwaltet, kann sehr verschieden stark sein; so bildet letzteres mit dem Kaliumoxyd eine äusserst feste Verbindung, K_2O, H_2O oder $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O$; mit dem Calciumoxyd eine minder beständige, CaO, H_2O oder $\left.\begin{matrix}Ca''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$; eine leicht zerlegbare mit dem Aluminiumoxyd, Al_2O_3, 3 H_2O oder $\left.\begin{matrix}Al'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$, eine sehr lose mit dem Kupferoxyd, CuO, H_2O oder $\left.\begin{matrix}Cu''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$. Die löslichen dieser Doppeloxyde besitzen laugenhaften Geschmack und färben den gerötheten Farbstoff des Lakmus blau.

Das Wasserstoffoxyd vermag ferner, gleich anderen Metalloxyden, mit Säureanhydriden mehr oder minder

Digitized by Google

innige Verbindungen einzugehen, deren Constitution derjenigen der Metallsalze gleich ist. Schwefelsäureanhydrid bildet damit die Verbindung:

H_2O, SO_3 oder $(SO_2)''\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$ entsprechend $(SO_2)''\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\begin{matrix}K\\K\end{matrix}$;

Salpetersäureanhydrid:

H_2O, N_2O_5 oder $(NO_2).O.H$ entsprechend $(NO_2).O.K$;

Phosphorsäureanhydrid:

$3\,H_2O, P_2O_5$ oder $(PO)'''\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}\right\}H_3$ entsprechend $(PO)'''\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}\right\}K_3$

Während die Chemie unserer Tage Säureanhydride nicht als Säuren, sondern als Verbindungen von Säureradicalen mit Sauerstoff auffasst, welche erst beim Hinzutritt einer äquivalenten Anzahl Wassermoleküle zu Säuren werden, indem man dabei von der Thatsache ausgeht, dass Reaction und Geschmack, welche die Säuren charakterisiren, bei Abwesenheit von Wasser nicht zur Geltung kommen können, müsste also diese Anschauungsweise eine völlig veränderte werden, sobald man dem Wasserstoff metallischen Charakter zuerkennt. Eine Sauerstoffsäure würde dann zum Salz, in welchem Wasserstoff als Basisradical fungirt, und es müsste bei solcher Sachlage weiterer Entschliessung überlassen bleiben, ob man den Begriff Salz als eine Copulation eines Säureradicals mit einem Basisradical durch Sauerstoff, als

$$(SO_2)''\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\begin{matrix}H\\H\end{matrix} \text{ und } (SO_2)''\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\begin{matrix}K\\K\end{matrix}$$

aufzufassen habe, oder ob man zu den früheren Vorstellungen von Säure und Basis als wasserfreien Atomcomplexen zurückkehren und ihre Vereinigung zum Salze einfach als die durch den elektrochemischen Gegensatz bewerkstelligte Addition von Säure und Basis ansehen, und demgemäss durch $K_2O + SO_3$ ausdrücken will.

Digitized by Google

Mit der Erhebung des Wasserstoffs zum Metall wird die Bedeutung der Gegensätze sauer und alkalisch, lakmusröthend und lakmusbläuend, illusorisch; der laugenhafte Geschmack des löslichen Doppeloxyds K_2O, H_2O, die saure Reaction des schwefelsauren Wasserstoffoxyds H_2O, SO_3 sind dann einfach Eigenschaften dieser Verbindungen, Charakteristica, zu vergleichen der adstringirenden Wirkung der Eisensalze auf das Geschmacksorgan, oder dem bittren Geschmack des Magnesiumsulfats, oder dem metallischen der löslichen Kupfersalze. Sollten diese Eigenschaften wirklich Wichtigkeit genug besitzen, um einer ganzen grossen Wissenschaft als Fundament dienen zu können?

Von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet, können Basen nicht mehr als metallische Hydrate, Säuren nicht als wasserstoffhaltige Verbindungen gelten. Wir sehen uns dann gezwungen, die Begriffe von Basis und Säure entweder ganz fallen zu lassen und eine durchweg neue Nomenclatur einzuführen, was allerdings seine bedeutenden Schwierigkeiten haben würde, oder es bleibt für's Nächste kein anderer Ausweg, als zur Berzelius'schen Definition zurückzukehren und demgemäss die jetzigen Basen- und Säureanhydride wie früher als basicirende und säuernde Principien, oder auch, um einen Anknüpfungspunkt an die moderne Lehre zu gewinnen, als die Sauerstoffverbindungen von Basis- und Säureradicalen aufzufassen, bei deren Vereinigung der extraradicale Sauerstoff beider zum copulirenden Molekül zusammentritt. Dann würde nicht $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O$, sondern $\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O$ die Basis, nicht $(SO_2)''\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$, sondern $(SO_2)O$ die Säure sein.

Bei der Verbindung eines Baseanhydrids mit einem Säureanhydrid entsteht ein Salz. Borsaures Bleioxyd bildet sich einfach beim Erhitzen von Bleioxyd mit Borsäure; schwefelsaures Bariumoxyd entsteht unter Feuererscheinung beim Zusammenbringen von wasserfreiem Baryt und wasserfreier Schwefelsäure. Kommt dagegen Barium-

Digitized by Google

hydroxyd, welches wir jetzt als Doppeloxyd, als Verbindung von Bariumoxyd mit Wasserstoffoxyd betrachten, mit einer dem Bariumoxyd äquivalenten Menge Schwefelsäureanhydrid zusammen, so erfolgt die Bildung des schwefelsauren Bariumoxds unter Abscheidung des Wasserstoffoxyds:

$$(SO_2)O + \left.\begin{matrix} Ba'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 = (SO_2)''\left\{\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\} Ba'' + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

Lassen wir dagegen eine wasserfreie Basis auf eine wasserhaltige Säure wirken, so kann die Vereinigung beider ebenfalls unter Wasserausscheidung erfolgen, z. B.

$$(SO_2)''\left\{\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} + PbO = (SO_2)''\left\{\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\} Pb'' + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

Wenn wir nun eine wasserhaltige Säure als ein Wasserstoffoxydsalz betrachten, so ist dieser Vorgang demjenigen vollkommen analog, welcher z. B. bei der Zerlegung eines Kupferoxydsalzes durch eine stärkere Basis statt findet:

$$(SO_2)''\left\{\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\} Cu'' + \left.\begin{matrix} K \\ K \end{matrix}\right\} O = (SO_2)''\left\{\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix} K \\ K \end{matrix}\right\} + CuO.$$

Dass derartige Umsetzungen leichter und beschleunigt vor sich gehen, wenn die beiden auf einander wirkenden Stoffe sich in Lösung befinden, ist erklärlich. Der flüssige Zustand gestattet den Atomen volle Freiheit der Bewegung und ermöglicht ihre innige Annäherung ganz so, wie die Wärme sie in den Wanderzustand zu versetzen vermag.

Die Fähigkeit, die verschiedensten Verbindungen in sich aufzunehmen, zu verflüssigen, zu lösen, ist durchaus nicht dem Wasserstoffoxyd allein, sie ist auch anderen Metalloxyden eigen, sobald diese überhaupt in den flüssigen Zustand überzugehen vermögen. Geschmolzenes Bleioxyd vermag eine Menge Körper zu lösen, ob verändert, ob unverändert, wissen wir eben so wenig, wie beim Wasser. Jedenfalls ist eine derartige Lösung sehr häufig mit dem Eintritt einer chemischen Action verbunden; es kann z. B.

Digitized by Google

in einem geschmolzenen Gemisch von Bleioxyd und phosphorsaurem Kupferoxyd recht wohl phosphorsaures Bleioxyd und freies Kupferoxyd vorhanden sein; dass aber ähnliche Umsetzungen auch innerhalb wässriger Lösungen vor sich gehen, dürfen wir aus der Bildung basischer Salze oder aus den Farbwandlungen schliessen, welche wir an solchen Lösungen bei verschiedenen Concentrationsgraden beobachten. Wir sehen ferner aus der Auflösung mancher Verbindungen in geschmolzenem Bleioxyd beim allmählichen Abkühlen Krystalle entstehen, ganz so, wie die heiss gesättigte Lösung eines Salzes in Wasser sie beim Erkalten absetzt und wir finden in diesen Krystallen gemeiniglich einen grösseren oder geringeren Gehalt an Bleioxyd, der in diesem Falle vielleicht die Rolle des Krystallwassers spielt. In diesem Punkte weist die Wissenschaft eine Lücke auf, deren Ausfüllung gewiss auf interessante Analogien führen würde.

Wenn man sich entschliesst, den Wasserstoff als ein Metall, das Wasser als ein Metalloxyd zu betrachten, so wird Schwefelwasserstoff zum Schwefelmetall. Die Bildungsweise, die Zersetzungen und die Eigenschaften des Wasserstoffsulfids stehen mit dieser Annahme in vollem Einklange. Schwefel und Wasserstoff vereinigen sich schon beim gemeinsamen Erhitzen; es tritt also hierbei die Schwefelung des Metalls Hydrogenium ein. Bei der Entwicklung von Schwefelwasserstoff aus Schwefelmetallen beobachten wir einfach eine Umsetzung der Metallatome. Schwefelkalium giebt mit schwefelsaurem Wasserstoffoxyd (Schwefelsäure) gerade so Wasserstoffsulfid, wie mit schwefelsaurem Zinkoxyd Zinksulfid:

$$K_2S + (SO_2)'' \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \Big\} \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} = H_2S + (SO_2)'' \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \Big\} \begin{matrix} K \\ K \end{matrix}$$

$$K_2S + (SO_2)'' \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \Big\} Zn'' = ZnS + (SO_2)'' \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \Big\} \begin{matrix} K \\ K \end{matrix}.$$

Andrerseits vermag das Wasserstoffsulfid unter Bildung von Wasserstoffoxydsalz mit anderen Metallsalzen

Digitized by Google

in Wechselwirkung zu treten und aus deren Lösungen Schwefelmetall abzuscheiden:

$$H_2S + (SO_2)''\begin{Bmatrix}O\\O\end{Bmatrix}Cu'' = CuS + (SO_2)''\begin{Bmatrix}O\\O\end{Bmatrix}\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$$

Glüht man Schwefelblei mit metallischem Eisen, so entsteht Eisensulfid und metallisches Blei; erhitzt man ebenso Wasserstoffsulfid mit Eisen, so erhält man nicht minder Eisensulfid und freien Wasserstoff:

$$PbS + Fe = FeS + Pb$$

$$H_2S + Fe = FeS + 2H.$$

So, wie wir Wasser mit vielen Metalloxyden zu Doppeloxyden zusammentreten sehen, beobachten wir auch die Vereinigung von Schwefelmetallen mit dem Wasserstoffsulfid zu Doppelsulfiden. Kaliumsulfid vereinigt sich mit Wasserstoffsulfid zu Kaliumhydrosulfid, $\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}S$ oder $\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\Big\}S + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}S$.

Hydratische Schwefelmetalle dagegen lassen sich als Oxysulfide auffassen. So, wie sich z. B. Zinkoxyd und Zinksulfid zu $ZnS + ZnO$ vereinigen, vermag Zinksulfid mit Wasserstoffoxyd zur Verbindung $ZnS + H_2O$ zusammen zu treten.

In ähnlicher Weise stossen wir auf viele Analogien, wenn wir die Verbindungen des Wasserstoffs mit Phosphor, Arsen und Antimon mit den entsprechenden Metallverbindungen vergleichen. Ueberall aber, wo solche Analogien nicht klar zu Tage liegen, wird man auch Lücken in der Forschung finden, deren Ausfüllung nur wünschenswerth erscheinen kann.

Gehen wir nun über zu den Verbindungen des Wasserstoffs mit den Halogenen, unter denen wir vorzugsweise den Chlorwasserstoff ins Auge fassen wollen. Chlorwasserstoff wird, der hier vertretenen Anschauungsweise gemäss, zum Metallchlorid und würde sich dem Kalium-, Natrium- und Silberchlorid an die Seite stellen. Wir dürfen deshalb seiner Formel nicht den Wasserstofftypus

Digitized by Google

zu Grunde legen, sondern müssen sie, statt $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$, HCl schreiben.

Der saure Geschmack des wässrigen Wasserstoffchlorids und seine röthende Wirkung auf blaue Pflanzenfarben hat Veranlassung zur Annahme einer bestimmten Gruppe von Säuren, den Wasserstoffsäuren gegeben, welche sich unter Wasseraustritt mit Metalloxyden zu Metallchloriden etc. vereinigen, z. B.

$$CuO + 2(HCl) = CuCl_2 + H_2O.$$

Dieselbe Verbindung $CuCl_2$ erhält man aber auch durch directe Vereinigung ihrer Bestandtheile, z. B. beim Erhitzen von Kupfer in Chlorgas, also unter Umständen, welche die austauschende Vermittelung von Wasserstoff und Sauerstoff vollkommen ausschliessen.

Fassen wir Wasserstoff als metallisches Element, Chlorwasserstoff als dessen Chlorid auf, so stellt sich die Wirkung des Kupferoxyds auf das Wasserstoffchlorid als einfacher, durch Affinitätsverschiedenheit bewirkter Metallaustausch dar, der sich weiter fortsetzen lässt, wenn wir zum Kupferchlorid das Oxyd eines anderen Metalles bringen, welches grössere Verwandtschaft zum Chlor hat, als das Kupfer; z. B.:

$$CaO + CuCl_2 = CaCl_2 + CuO.$$

Wir sagen gemeinhin, Kupferoxyd löst sich in Chlorwasserstoffsäure; eben so gut löst sich das Calciumoxyd im Kupferchlorid, denn dass das zweite Product der Umsetzung, das CuO, sich in festem Zustande abscheidet, kommt hier nicht in Betracht.

Bringen wir in eine wässrige Auflösung von Kupferchlorid ein Stück Zink, so sehen wir dieses verschwinden und an seiner Stelle sich Kupfer ausscheiden:

$$CuCl_2 + Zn = ZnCl_2 + Cu;$$

genau derselbe Fall tritt ein, wenn wir Zink in eine Auflösung von Wasserstoffchlorid (wässrige Salzsäure) bringen;

Digitized by Google

wir erhalten dann ebenfalls Zinkchlorid und freien Wasserstoff, welcher sich in Folge seiner Flüchtigkeit als Gas entbindet:

$$2\,HCl + Zn = ZnCl_2 + 2\,H.$$

Diese Art und Weise der Betrachtung ist frei von aller Gezwungenheit, aber sie fordert, dass man der sauren und alkalischen Reaction gewisser löslicher Verbindungen, die wir jetzt als Säuren und Basen bezeichnen, untergeordnete Bedeutung beilegt. Die saure Reaction eines Metallchlorids, HCl, hat im Grunde genommen eben so wenig Auffallendes, wie die alkalische eines Metalloxyds, K_2O, wenn man sie als scharf ausgesprochene Eigenschaften dieser Körper betrachtet, und der Act der Neutralisation wird zur selbstverständlichen Wirkung, sobald man sich vergegenwärtigt, dass er auf einem Umsatz der vorhandenen Elemente zu einer Verbindung beruht, welcher jene Eigenschaften eben nicht zukommen.

Eine Auflösung von Wasserstoffchlorid in Wasser zeigt saure, eine solche von Kaliumoxyd alkalische Reaction. Die Producte, welche beim Zusammentreffen von Wasserstoffchlorid und Kaliumoxyd entstehen, Kaliumchlorid und Wasserstoffoxyd, schmecken weder laugenhaft, noch sauer, noch verändern sie Pflanzenfarben; wir nennen sie neutral. Die Neutralität kann aber selbstverständlich nur dann eintreten, wenn weder vom Wasserstoffchlorid, noch vom Kaliumoxyd ein Rest übrig bleibt, welcher dem stöchiometrischen Gesetz zufolge, nicht in die neue Verbindung eintreten konnte und somit die für ihn charakteristischen Eigenschaften noch geltend zu machen vermag.

Ebenso verhält es sich mit der Bildung der Sauerstoffsalze. Entweder kann man den Atomcomplex Säure und den Atomcomplex Base als Radicale auffassen, welche, der ihnen innewohnenden gegenseitigen Verwandtschaft gehorchend, sich ebenso verbinden können, wie zwei Elemente:

$$K_2O + SO_3 = K_2O, SO_3$$

$$K + Cl = KCl;$$

Digitized by Google

oder, man betrachtet die Säure als das Oxyd eines sauerstoffhaltigen Radicals, wie die Basis das Oxyd eines Metalles ist, und denkt sich Radical und Metall durch den äquivalenten, extraradicalen Sauerstoff verbunden — copulirt — wie Kolbe sich so treffend ausdrückt.

$$(SO_2)'' O + O\begin{Bmatrix} K \\ K \end{Bmatrix} = (SO_2)'' \begin{Bmatrix} O \\ O \end{Bmatrix} \begin{matrix} K \\ K. \end{matrix}$$

Erstere Betrachtungsweise entspricht der alten, letztere der neuen Theorie und für die Annahme dieser sind allerdings so gewichtige Gründe vorhanden, dass ihre allmähliche Einführung in die Praxis unumgänglich nothwendig erscheint. Diese Einführung wird aber weniger Schwierigkeiten haben, wenn man den Wasserstoff fernerhin nicht mehr als eine Art Vermittler betrachtet, sondern ihm gleich die Stelle eines Metalls einräumt, die er thatsächlich vertritt, und wenn man ferner in der Kolbe'schen Auffassungsweise um einen Schritt weiter geht und nicht nur dem Sauerstoff und Schwefel, sondern auch den Salzbildern, überhaupt allen Metalloiden, die copulirende Function überträgt. Es ist meine unmaassgebliche Meinung, dass man auf diesem Wege nicht allein die allgemeine Einbürgerung der modernen Theorien erreichen, sondern dass derselbe auch zu einer durchweg einheitlichen Schreibweise führen müsse. Die Formeln der jetzigen Oxyde, Sulfide, Chloride, Salze u. s. w. würden sich dann gestalten, wie folgt:

Oxyde:

K.O.K.	statt	$\begin{matrix} K \\ K \end{matrix}\Big\} O.$
H.O.H.	„	$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big\} O.$
$Cu''\begin{Bmatrix} O \\ O \end{Bmatrix} Cu''$	„	CuO.
$Al'''\Big\{\begin{matrix} O \\ O \\ O \end{matrix}\Big\} Al'''$	„	$Al_2O_3.$
$(NO_2).O.(NO_2)$	„	$N_2O_5.$

Digitized by Google

$SO_2''\{O\}SO_2''$ statt SO_3

$PO'''\{O\}PO'''$ „ P_2O_5

$CO''\{O\}CO''$ „ CO_2

$B'''\{O\}B'''$ „ B_2O_3

$Si^{IV}\{O\}Si^{IV}$ „ SiO_2.

Doppeloxyde (Hydroxyde):

K. O. H statt $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O$

$Cu''\{O\}\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$ „ $\left.\begin{matrix}Cu''\\H_2\end{matrix}\right\}O$

$Fe'''\{O\}\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}$ „ $\left.\begin{matrix}Fe'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$

Sulfide:

K. S. K statt $\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S$

H. S. H „ $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$

$Pb''\{S\}Pb''$ „ PbS

$Fe''\{S\}Fe''$ „ FeS

$Fe^{IV}\{S\}Fe^{IV}$ „ FeS_2

$C''\{S\}C''$ „ CS_2

Digitized by Google

$$As'''\left\{\begin{matrix}S\\S\\S\end{matrix}\right\}As'''$$ statt As_2S_3

Chloride: [1])

$$\left(K\ \left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}K\right)$$ statt KCl

$$\left(H\ \left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}H\right)$$ „ HCl

$$\left(Ba''\left\{\begin{matrix}Cl_2\\Cl_2\end{matrix}\right\}Ba''\right)$$ „ $BaCl_2$

$$\left(Fe'''\left\{\begin{matrix}Cl_3\\Cl_3\end{matrix}\right\}Fe'''\right)$$ „ Fe_2Cl_6

$$\left(Si^{IV}\left\{\begin{matrix}Cl_4\\Cl_4\end{matrix}\right\}Si^{IV}\right)$$ „ $SiCl_4$

$$\left(Sb'''\left\{\begin{matrix}Cl_3\\Cl_3\end{matrix}\right\}Sb'''\right)$$ „ $SbCl_3$

Doppelchloride:

$$\left(Al'''\left\{\begin{matrix}Cl_3\\Cl_3\end{matrix}\right\}Na_3\right)$$ statt $Al_2Cl_6 + 6\,NaCl$

$$\left(Fe''\left\{\begin{matrix}Cl_2\\Cl_2\end{matrix}\right\}K_2\right)$$ „ $FeCl_2 + 2\,KCl$

$$\left(Ag\ \left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}Na\right)$$ „ $\left\{\begin{matrix}Ag\\Na\end{matrix}\right\}Cl_2$

Sauerstoffsalze (nach Kolbe):

$$\begin{matrix}(NO_2)\\(NO_2)\end{matrix}\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}Cu''$$ $\quad$ $(SO_2)''\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\begin{matrix}K\\K\end{matrix}$ $\quad$ $(CO)''\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}$

$$(PO)'''\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}\right\}Al'''$$ $\quad$ $Si^{IV}\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\\O\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Ca''\\Ca''\end{matrix}$

---

[1]) Hiernach wären Chloride und Doppelchloride Copulationen von gleichartigen resp. ungleichartigen Radicalen durch so viele Chloratome, als jene Radicale zusammen Valenzen besitzen. Um diesem „Zusammen" Ausdruck zu geben, wurde jede Formel eingeklammert, eine Schreibweise, die in Kolbe's Sinne zwar nicht correct ist, aus der aber doch vielleicht eine correcte geschaffen werden könnte. Uebrigens entspricht dieselbe vollkommen der Thatsache, dass sich stets 2 At. freier Wasserstoff mit 2 At. freiem Chlor zu 2 Mol. Wasserstoffchlorid verbinden.

Digitized by Google

Schwefelsalze (nach Kolbe):

$$(AsS)'''\left\{\begin{matrix}S\\S\\S\end{matrix}\right\}K_3$$

$$(SbS)'''\left\{\begin{matrix}S\\S\\S\end{matrix}\right\}Na_3$$

Kaliumhydrosulfid würde K. S. H. geschrieben werden können.

Diese Schreibweise, welche sich der typischen und der dualistischen in gleichem Maasse nähert, dürfte sich auf alle bekannten anorganischen Verbindungen anwenden lassen. Sie lässt die Begriffe von Basis, Säure und Salz vollständig fallen und betrachtet jeden zusammengesetzten Körper als eine Copulation von einfachen oder zusammengesetzten Radicalen durch die äquivalente Menge eines Metalloids. Ich habe die Ueberzeugung, dass dieselbe sich eben so gut auf die sogenannten organischen Verbindungen anwenden lässt, wage aber nicht, mich auch nur andeutungsweise auf ein Gebiet zu begeben, welches mir während meiner Berufsthätigkeit fremd geworden ist, und verzichte deshalb auch darauf, an dieser Stelle die Formeln von Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen umgestaltet wieder zu geben.

Mögen nun meine Vorschläge beifällig aufgenommen werden oder nicht, einen Nutzen werden sie sicher stiften: sie werden Veranlassung geben, die Wissenschaft einmal von einer andren Seite zu betrachten, wodurch manches Dunkel gelichtet, manche Lücke gefüllt wird. Wolle man deshalb den Stab nicht darüber brechen, sie im Gegentheil nachsichtig, wohlwollend aufnehmen und bedenken, dass eine gutgemeinte Absicht sie ins Leben rief, die Absicht, einen Weg der Annäherung zu schaffen, zwischen chemischer Theorie und Praxis!

Blaufarbenwerk Niederpfannenstiel bei Aue in Sachsen, den 17. Februar 1872.

Digitized by Google

Ueber die in Steinkohlen eingeschlossenen Gase;

von

Dr. **Ernst von Meyer.**

Die Bedeutung der Frage, wie die bei Umwandlungsprocessen auftretenden Gase zusammengesetzt seien, ist wohl niemals unterschätzt worden. Ich brauche nur an die schöne Arbeit Bunsen's und Playfair's über die Gichtgase, an die Untersuchungen der Darmgase von Ruge und von Planer zu erinnern; die Resultate dieser Arbeiten haben wesentlich dazu beigetragen, die Vorgänge, welche das Auftreten dieser Gase bedingen, aufzuklären.

Auch die Grubengase sind von diesem Gesichtspunkte aus untersucht worden, und die bis jetzt vorliegenden, freilich nicht zahlreichen Analysen, beweisen fast durchgängig die nahe Verwandtschaft mit den Sumpfgasen, welche einer langsamen, bei spärlichem Luftzutritt stattfindenden Verwesung pflanzlicher Stoffe ihre Entstehung verdanken. Man hat mit Recht in dieser Aehnlichkeit einen weiteren Beweis für die Bildung der Steinkohlen aus Pflanzenresten, die jetzt Niemand mehr bezweifelt, erblickt.

Während man in den Grubengasen sehr oft Produkte unbestimmter Herkunft untersucht hat, da dieselben häufig in Gegenden auftreten, in denen man Steinkohlen nur vermuthen darf, hat man meines Wissens die Gase, welche in den Steinkohlen selbst mechanisch eingeschlossen sind, noch nicht analysirt.

Um diese Lücke auszufüllen, habe ich auf Veranlassung des Herrn Professor Kolbe eine dahin einschlagende Untersuchung unternommmen, deren Ergebnisse ich im Folgenden mittheilen will.

Bei der unzweifelhaften Analogie der fortwährend statt findenden Gasansammlungen im Innern der Kohlen mit den gewaltsam hervorbrechenden Grubengasen, ist ein

Digitized by Google

kurzer Blick auf das, was man von der Zusammensetzung der letzteren weiss, geboten. Die ältesten Analysen, nach höchst unvollkommenen Methoden von Henry, Davy und Thomson ausgeführt, sind nicht brauchbar. G. Bischof[1]) hatte im Jahre 1840 drei Grubengase der Analyse unterworfen und in ihnen ölbildendes Gas gefunden. Betrachtet man aber den damaligen Stand der Gasanalyse und speciell Bischof's Methoden näher, so kann man nicht umhin, seine Angaben mit Vorsicht aufzunehmen. Die Mängel zeigen sich am deutlichsten in den erheblichen Differenzen zwischen dem einerseits durch Absorption mit Chlor und andererseits auf eudiometrischem Wege bestimmten ölbildenden Gas.

In den drei Gasen fand Bischof

	1.	2.	3.
durch Absorption mit Chlor:	0,25 p.C.	2,8 bis 3,8 p.C.	6,56 p.C.
durch Verpuffung:	1,98 „	6,32 p.C.	16,11 „

Sonst enthielten die von ihm untersuchten Gase geringe Mengen Kohlensäure und Stickstoff und hauptsächlich Grubengas.

Das Vorkommen von ölbildendem Gas[2]) wies später Bunsen[3]), durch dessen Arbeiten die Gasanalyse erst den jetzigen Grad der Ausbildung erreichte, in einem auf der Halbinsel Taman dem Naphta-Berge entströmenden Gase nach; er fand in demselben 4,26 p. C. Auch C. Schmidt[3]) hat ölbildendes Gas in zwei Gasemanationen der Halbinsel Apchéron aufgefunden. In beiden Fällen entstammten die untersuchten Gase einem mit Erdöl reich getränkten Boden, welcher ununterbrochen der Schauplatz vulkanischer Thätigkeit ist.

---

[1]) Edinburgh New Philosoph. Journ. **29**, 309 und **30**, 127.

[2]) In einer vorläufigen Notiz (Dies. Journ. [2] **4**, 42) habe ich zwei Analysen von Gasen, die in Kohlen eingeschlossen waren, mitgetheilt; nach ihnen waren in dem einen Gas 7,7 p.C., in dem andern 3,2 p.C. schwere Kohlenwasserstoffe enthalten. Da vor Absorption mit Schwefelsäure keine eudiometrische Bestimmung gemacht wurde, so kann aus diesen Analysen die Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe nicht abgeleitet werden.

[3]) Petersb. Akad. Bull. **14**, 59.

Digitized by Google

Graham[1]), Playfair[2]) und Bunsen, welchen wir die übrigen Analysen von Grubengasen verdanken, haben stets die Abwesenheit von ölbildendem Gas constatirt. Die untersuchten Gase bestanden vorwiegend aus Grubengas und enthielten noch geringe Mengen Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff, in keinem derselben ist mit Bestimmtheit Kohlenoxyd und Wasserstoff[3]) nachgewiesen worden, deren Bildung auch durch die Natur des Verwesungsprocesses ausgeschlossen wäre.

Bei den Versuchen, welche hier mitgetheilt werden sollen, wurden die Gase auf folgende Weise aus den Kohlen gewonnen. Diese wurden in etwa nussgrossen Stücken mit siedendem, ausgekochtem Wasser benetzt und dann sofort in einen mit heissem, ebenfalls luftfreiem Wasser gefüllten Kolben *a* eingetragen (s. nebenst. Figur). In diesen wurde ein Gummistopfen eingesetzt, der das untere Ende einer offenen Glasröhre *b* umschloss, deren anderes Ende mittelst eines zweiten Gummistopfens in den unteren verengten Theil einer oben offenen, mit ausgekochtem Wasser gefüllten Schale *c* mündete. Die entweichenden Gase wurden in einer in der Schale umgestürzten Röhre *d* gesammelt und nach deren Füllung sofort über Quecksilber aufbewahrt oder eingeschmolzen.

Bei dieser Art der Operation musste man allerdings darauf verzichten, die gesammte in den Kohlen enthaltene Gasmenge zu gewinnen; aber man konnte die adhärirende

---

[1]) Memoirs of the chem. soc. **2**, 7.

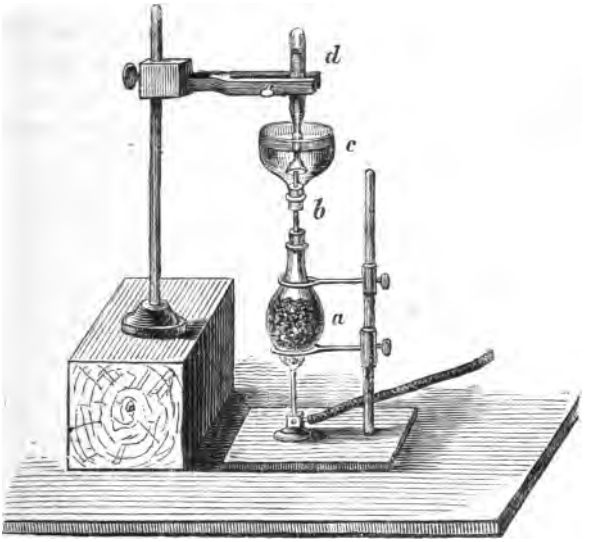
[2]) Memoirs of the geolog. survey of Gr. Brit. **1**, 460.

[3]) In eine der von Playfair veröffentlichten Analysen hat sich ein Berechnungsfehler eingeschlichen, der zur Annahme von Wasserstoff Veranlassung gegeben hat. Aus der in den Mem. of the geol. survey etc. mitgetheilten Analyse war die folgende procentische Zusammensetzung berechnet worden. Die wirklich gefundene ist die nebenstehende:

N	12,3	15,2
CO_2	2,0	2,0
O	3,0	3,0
CH_4	79,7	79,8
H	3,0	—

Digitized by Google

Luft vollständig beseitigen und trotz Verlustes von einem Theil der eingeschlossenen Gase deren Zusammensetzung kennen lernen.



Handelte es sich um vergleichende Bestimmungen der eingeschlossenen Gasmengen, so wurden gewogene, annähernd gleiche Mengen der verschiedenen Kohlen trocken in ausgekochtes und schnell abgekühltes Wasser eingetragen, und die Gase durch Erwärmen bis zur Erschöpfung der Kohlen ausgetrieben, gesammelt und gemessen. Diese Versuche geben natürlich nur annähernd richtige, aber vergleichbare Werthe.

Eine Vorsichtsmaassregel ist bei Gewinnung der Gase zu beobachten. Man darf das Wasser stets nur in gelindem Sieden erhalten; wird dies zu lebhaft, so diffundirt auch bei Anwendung eines möglichst guten Kautschukverschlusses Luft, die sich dem Gase beimengt. Bei meinen ersten Versuchen war mir aufgefallen, dass die Kohlen scheinbar nie erschöpft wurden. Da das aufgefangene Gas an Sauerstoff reicher wurde, der nur aus der umgebenden Luft stammen konnte, so wurde der Apparat nur mit reinem,

Digitized by Google

sorgfältig ausgekochtem Wasser gefüllt, dieses längere Zeit noch im Sieden erhalten und sodann ein Sammelröhrchen (von 28,5 Cubikcentimetern Inhalt) aufgesetzt. Um den Luftzutritt von oben zu verhindern, wurde Oel[1]) auf die Oberfläche des Wassers gegossen. Nach etwa 20stündigem lebhaftem Kochen war das Röhrchen mit einem Gase gefüllt, dessen Analyse hier folgt:

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.[2])
Angew. Vol. (feucht)	128,4	20,7	750,6	61,5	80,08
Nach Abs. mit KHO (trocken)	125,5	20,6	747,2	64,6	79,66
I. (1) Bestimmung im Eudiometer.					
Angew. Vol. (feucht)	66,7	21,4	747,2	445,2	17,50
Nach Zul. v. H (feucht)	119,6	21,8	747,2	392,1	37,20
Nach Verpuffg. (feucht)	95,7	21,8	752,5	416,3	28,08
II. (2) Bestimmung durch Absorption mit pyrogallussaurem Kali.					
Angew. Vol. (trocken)	93,6	21,4	747,2	99,1	56,26
Nach Abs. (trocken)	78,5	21,8	752,5	114,0	46,45

Nach dieser Analyse hatte das Gas folgende Zusammensetzung:

	In 100 Theilen: I. (1)	II. (2)
CO_2	0,52	0,52
O	17,28	17,34
N	82,20	82,14
	100,00	100,00.

Der geringere Gehalt an Sauerstoff spricht für eine wirklich stattgehabte Diffusion.

Bei Gebrauch der Vorsicht, das Wasser, welches die Kohlen umgiebt, nie zum vollen Sieden gelangen zu lassen, ist man vor dem Eintritt von Luft sicher.

[1]) Bei den weiter unten beschriebenen Versuchen wurde niemals Oel angewandt.

[2]) Bei dieser, wie bei den folgenden Analysen ist unter corrigirtem Volumen stets das auf 0° C. und 1 Meter Druck reducirte Volumen zu verstehen.

Digitized by Google

Versuche mit Zwickauer Kohlen.

Durch die Güte des Hrn. Director Menzel (vom Zwickauer Brückenberg Steinkohlen-Bau-Verein) war ich in den Stand gesetzt, Kohlen aus bestimmten Flötzen und bekannter Tiefe auf ihre Gase zu prüfen. Die mir zur Verfügung gestellten Kohlen waren theils frisch gebrochen, theils Jahre lang dem Wetterstrom ausgesetzt gewesen; sie stammten aus drei Flötzen: dem Schichtenkohlen-, dem Zachkohlen- und dem Lehkohl-Flötze.

I. Schichtenkohle aus 700 Meter Tiefe. Frischer Anbruch. — Sehr dichte, ausgezeichnet schieferige Kohle.

Bei einer Bestimmung der Gasmenge lieferten 300 Grm. 114 Cc. Gas (bei 20°), 100 Grm. entsprechen 38 Cc.

Von dem aus dieser Kohle gewonnenen Gas wurde die folgende Analyse ausgeführt:

(3)

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	145,9	11,0	752,9	8,0	103,10
Nach Abs. m. KHO (trocken)	141,7	10,9	752,4	12,5	100,60
Nach Abs. v. O (trocken)	137,4	9,6	755,0	16,6	98,01
Angew. Vol. (feucht)	150,4	7,6	754,8	477,8	39,40
Nach Zul. v. O. (feucht)	301,4	7,5	753,9	325,8	123,32
N. Zul. v. Luft (feucht)	359,4	7,0	747,9	267,7	167,65
Nach Verpuffg. (feucht)	281,4	7,5	747,5	346,3	107,77
N. Abs. d. CO_2 (trocken)	233,2	10,0	739,7	393,3	77,92
Nach Zul. v. H. (trocken)	344,5	10,8	739,3	281,6	151,69
Nach Verpuffg. (feucht)	187,2	11,0	738,9	439,5	52,10

Aus diesen Zahlen berechnet sich für das Gas folgende procentische Zusammensetzung:

CO_2	2,42
CH_4	71,90
N	23,17
O	2,51
	100,00.

Digitized by Google

II. Schichtenkohle aus 690 Meter Tiefe, 5 Jahre lang dem Wetterstrom ausgesetzt. Das Aussehen dieser Kohle dem von I. höchst ähnlich.

Diese Kohle war bedeutend ärmer an Gas, als I.; bei einer Bestimmung wurden aus 310 Grm. 56,5 C. C. (bei 20°) erhalten, aus 100 Grm. also 18,2 C. C.

Die Gase zeigen in ihrer Zusammensetzung höchst bemerkenswerthe Eigenthümlichkeiten, wie die folgenden Analysen ausweisen.

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corr. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	140,5	11,8	740,3	9,1	97,10
N. Abs. v. CO_2 (trocken)	119,1	12,9	741,9	30,8	80,88
Nach Abs. v. O (trocken)	113,1	13,0	741,9	36,8	76,12
I. (4) Vor Absorption mit rauchender Schwefelsäure.					
Angew. Vol. (feucht)	111,4	12,9	741,8	517,2	22,72
Nach Zul. von O (feucht)	242,3	11,9	745,3	386,3	80,94
Nach Verpuffg. (feucht)	211,2	12,5	745,8	417,5	64,10
N. Abs. der CO_2 (trock.)	179,5	13,5	745,9	449,2	50,80
N. Zul. von H (trocken)	317,4	12,7	744,5	311,4	131,4
Nach Verpuffg. (feucht)	125,4	11,7	743,2	505,0	27,59
Absorption mit rauchender Schwefelsäure.					
Angew. Vol. (trocken)	81,1	11,6	743,2	111,3	49,16
Nach Absorpt. (trock.)	79,5	11,7	744,0	111,2	48,25
II. (5) Nach Absorption mit Schwefelsäure.					
Angew. Vol. (feucht)	110,4	9,2	755,0	519,1	24,30
Nach Zul. von O (feucht)	200,2	9,4	755,3	428,8	61,50
N. Zul. von Luft (feucht)	255,5	9,5	755,5	373,3	92,22
Nach Verpuffg. (feucht)	227,3	9,5	755,7	401,9	75,76
N. Abs. der CO_2 (trock.)	196,2	8,5	763,2	432,5	62,90
N. Zul. von H (trocken)	281,8	8,6	763,2	346,7	113,80
Nach Verpuffg. (feucht)	173,3	8,7	763,0	455,5	50,24

Die procentische Zusammensetzung dieses Gases ist demnach folgende:

Digitized by Google

	I.	II.
CO_2	16,70	16,70
O	4,90	4,90
N	55,88	55,15
Durch Schwefelsäure abs. Kohlenwasserst.	1,47	1,47
Leichte Kohlenwasserstoffe	21,05	21,78
	100,00	100,00.

Bei der Berechnung der Analysen I. und II. ergaben sich folgende Verhältnisse:

I. Die angewandten 22,72 Vol. enthielten 6,50 Kohlenwasserstoffe, welche bei der Verpuffung 13,30 CO_2 lieferten und 23,60 O verbrauchten; die Contraktion betrug 16,84. — Nach der Bestimmung der Menge durch Schwefelsäure absorbirbarer Kohlenwasserstoffe müssen in 22,72 Volumen 0,42 Vol. derselben enthalten gewesen sein.

Die Analyse II. lieferte folgende Werthe: In 24,30 Vol. waren 6,88 Vol. Kohlenwasserstoffe vorhanden, denen 12,86 CO_2, 16,46 Contraktion und 22,42 verbrauchter O entsprachen. Berechnet man diese Zahlen auf die Analyse I., so erhält man Differenzen, welche durch die Gegenwart der schweren Kohlenwasserstoffe (0,42 Vol.) erklärt werden. Die durch diese Rechnung erhaltenen Zahlen stimmen einigermaassen mit der Annahme, das absorbirte Gas sei Butylen.

	Gefunden	Berechnet
	0,42	0,42
CO_2	1,50	1,68
Contraktion	1,60	1,26
Verbrauchter O.	2,70	2,52

Die Zahlen der Analyse II. stimmen gut, wenn man annimmt, dass die verbrannten 6,88 Vol. aus 5,88 C_2H_6 und 1,0 CH_4 bestehen.

	Gefunden	Berechnet
	6,88	6,88
CO_2	12,86	12,76
Contraktion	16,46	16,70
Verbrauchter O.	22,42	22,58

Nach diesen Daten berechnet sich folgende procentische Zusammensetzung des ursprünglichen Gases:

Digitized by Google

CO_2	16,70
CH_4	3,17
C_2H_6	18,61
O	4,90
N	55,15
Durch Schwefels. absorbirt	1,47
	100,00.

Die Voraussetzung, das verbrannte Gas sei ein Gemenge von Grubengas und Aethylwasserstoff, ist allerdings eine willkürliche, da bekanntlich die eudiometrische Analyse eines aus mehreren unbekannten Kohlenwasserstoffen bestehenden Gases nicht über die Natur der einzelnen Bestandtheile Auskunft giebt; sie ermöglicht nur die Aufstellung der Formel des Gases, indem aus der durch die Verpuffung entstandenen Kohlensäure die Menge des Kohlenstoffs, aus der Contraktion der Wasserstoffgehalt bestimmt werden kann. So erhält man aus den Zahlen der Analyse II. die Formel $C_{1,86}\ H_{5,57}$.

Die Annahme, dieses Gas bestehe nur aus Grubengas und Aethylwasserstoff, ist die einfachste und wohl auch wahrscheinlichste; denn in einer später mitgetheilten Analyse ergeben die gefundenen Zahlen fast unzweideutig die Anwesenheit des Aethylwasserstoffs. Von der Gegenwart freien Wasserstoffs konnte abgesehen werden, da dessen Vorkommen in analogen Gasen niemals mit Bestimmtheit beobachtet ist.

Die folgenden Analysen III., IV. und V. sind von einem Gase ausgeführt, welches denselben Kohlen etwa eine Woche später, als das, welches zu den Analysen I. und II. gedient hatte, entlockt wurde. III. ist die eudiometrische Bestimmung vor Absorption mit Schwefelsäure, IV. und V. wurden nach derselben ausgeführt. Die Kohlensäure und der Sauerstoff des Gases wurden nur einmal bestimmt.

Digitized by Google

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corr. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	157,3	7,5	747,3	64,7	103,30
N. Abs. der CO_2 (trock.)	141,9	7,8	743,2	80,2	91,47
N. Abs. von O (trocken)	137,1	8,6	743,3	84,9	87,51
III. (6)					
Angew. Vol. (feucht)	102,4	8,8	743,3	528,0	20,52
Nach Zul. v. O (feucht)	199,9	8,6	742,6	430,1	58,95
N. Zul. v. Luft (feucht)	261,4	8,6	742,6	368,7	92,65
N. Verpuffung (feucht)	236,4	9,0	742,7	393,5	77,95
N. Abs. der CO_2 (trock.)	208,0	8,6	751,1	421,5	66,47
Nach Zul. v. H. (trock.)	310,5	8,8	751,4	318,6	130,20
N. Verpuffung (feucht)	188,2	8,9	751,8	441,3	55,04
IV. (7)					
Angew. Vol. (feucht)	89,7	7,6	765,0	540,8	18,89
Nach Zul. v. O (feucht)	173,2	7,6	765,0	457,3	50,54
N. Zul. v. Luft (feucht)	226,8	7,7	764,7	403,4	77,95
N. Verpuffung (feucht)	204,2	7,7	764,7	426,0	65,70
N. Abs. der CO_2 (trock.)	184,3	7,4	760,8	445,0	56,48
Nach Zul. v. H (trocken)	271,3	7,7	759,7	358,3	105,91
Nach Verpuffg. (feucht)	159,0	8,0	759,0	471,4	43,19
V. (8)					
Angew. Vol. (feucht)	72,2	7,6	765,0	440,2	22,27
Nach Zul. v. O (feucht)	152,8	7,6	765,0	359,0	59,22
N. Zul. v. Luft (feucht)	212,4	7,7	764,7	298,9	94,59
Nach Verpuffg. (feucht)	189,5	7,8	764,7	322,0	80,13
N. Abs. der CO_2 (trock.)	169,3	7,4	760,8	342,4	69,00
Nach Zul. von H (trock.)	266,2	7,7	759,7	245,4	132,85
Nach Verpuffg. (feucht)	153,1	8,0	759,0	359,3	58,26
Absorption mit rauchender Schwefelsäure.					
Angew. Vol. (trocken)	106,2	8,9	743,0	49,3	71,35
Nach Absorpt. (trock.)	103,4	8,9	751,8	52,2	70,06

Die folgende Zusammenstellung zeigt die aus diesen Analysen hervorgehende procentische Zusammensetzung des Gases:

Digitized by Google

		III.	IV.	V.
CO_2	11,40	—	—	—
O	3,80	—	—	—
Durch Schwefels. abs. Kohlenwasserst.	1,50	—	—	—
Kohlenwasserstoffe (CH_4 und C_2H_6)	—	22,45	22,05	22,63
N	—	60,85	61,25	60,67

Nimmt man an, das Gas enthalte 3,44 p. C. CH_4 und 18,88 p. C. C_2H_6, zusammen 22,32 p. C. (Mittel aus den Analysen IV. und V.), so stimmen die gefundenen Werthe gut mit den berechneten überein.

IV. (7)		V. (8)	
Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet
5,00 Vol.	5,06	6,05 Vol.	5,96
9,22 CO_2	9,34	11,13 CO_2	11,00
12,25 Contraktion	12,26	14,46 Contr.	14,44
16,46 verbr. O	16,54	19,54 verbr. O	19,48

Berechnet man die Analyse III. nach dem Durchschnitt der Analysen IV. und V., so erhält man wiederum Differenzen, welche der durch Schwefelsäure absorbirbare Antheil des Gases veranlasst. In den angewandten 20,52 Vol. sollen 0,37 Vol. von diesen Kohlenwasserstoffen enthalten sein. Nach der Berechnung ergeben sich folgende Verhältnisse: 0,37 Vol. haben 1,53 CO_2 geliefert, 2,82 O verbraucht; die entsprechende Contraktion betrug 1,64. Diese Werthe kommen den durch Verbrennung eines Gemenges von Amylen und Butylen resultirenden Zahlen am nächsten. Nur die gefundene Contraktion ist zu gross.

In Betreff der Kohlenwasserstoffe zeigt sich also dies Gas fast gleich zusammengesetzt, wie das zuerst untersuchte. Da das Auftreten von Aethylwasserstoff noch niemals in Grubengasen und auch nicht in den Produkten der trocknen Destillation von Steinkohlen nachgewiesen ist[1]), so wurde, und zwar nach Verlauf von etwa zwei Wochen

[1]) Aus dem amerikanischen Petroleum hat E. Ronalds (Chem. Jahresber. 1865, 507) ein Gemenge von Aethyl- und Propylwasserstoff erhalten. Man kann mit Sicherheit voraussehen, dass dieselben Gase in den die Petroleumquellen häufig begleitenden Gasausbrüchen enthalten sind.

Digitized by Google

dieselbe Kohle auf ihre Gase geprüft. Die Analysen VI., VII. und VIII. sind von dem bei dieser Gelegenheit aufgesammelten Gase ausgeführt; VI. ist die Analyse des von Kohlensäure und Sauerstoff befreiten Gases vor der Absorption mit Schwefelsäure, VII. und VIII. die eudiometrische Bestimmung des Gases nach dieser Absorption.

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	204,4	7,0	764,4	19,2	147,10
N.Abs. v. CO_2 (trocken)	183,7	6,6	760,8	40,0	129,30
NachAbs.v. O (trocken)	178,9	7,4	759,0	45,0	127,70
Absorption mit Schwefelsäure.					
Angew. Vol. (trocken)	141,5	7,0	758,9	12,8	102,90
NachAbsorpt.(trocken)	140,5	7,6	755,2	15,2	101,20
VI. (9)					
Angew. Vol. (feucht)	120,4	8,5	755,1	508,9	27,55
Nach Zul. v. O (feucht)	205,5	8,1	755,0	423,4	64,56
N. Zul. v. Luft (feucht)	270,1	8,3	755,0	358,6	101,76
N. Verpuffung (feucht)	240,6	8,1	755,1	388,2	83,84
N.Abs. d. CO_2 (trocken)	213,2	8,2	755,7	415,8	70,36
N. Zul. v. H. (trocken)	292,4	8,7	755,6	336,3	118,82
N. Verpuffung (feucht)	193,2	8,8	755,4	436,1	58,17
VII. (10)					
Angew. Vol. (feucht)	64,7	8,5	755,1	448,5	18,70
Nach Zul. v. O (feucht)	142,2	8,1	755,0	370,1	52,05
N. Zul. v. Luft (feucht)	203,1	8,3	755,0	308,9	86,31
N. Verpuffung (feucht)	185,5	8,1	755,1	326,6	75,76
N.Abs. d. CO_2 (trocken)	169,1	8,2	755,7	343,2	67,72
N.Zul. von H (trocken)	254,7	8,7	755,6	257,8	122,88
N. Verpuffung (feucht)	126,5	8,8	755,4	386,3	44,19
VIII. (11)					
Angew. Vol. (feucht)	65,8	8,1	752,6	447,1	19,00
Nach Zul. v. O (feucht)	135,1	8,5	748,1	377,0	47,54
N. Zul. v. Luft (feucht)	206,8	8,6	748,5	305,1	87,23
N. Verpuffung (feucht)	189,2	9,3	748,5	322,6	76,35
N.Abs. d. CO_2 (trocken)	172,1	8,7	747,8	339,9	68,03
N.Zul. von H (trocken)	250,2	8,5	751,1	262,9	118,46
N. Verpuffung (feucht)	143,9	9,3	751,2	369,4	51,92

Digitized by Google

Nach diesen Analysen enthielt das Gas in 100 Theilen

		VI.	VII.	VIII.
CO_2	12,10	—	—	—
O	1,10	—	—	—
Durch Schwefels. absorbirbare Kohlenwasserstoffe	1,60	—	—	—
CH_4 und C_2H_6	—	19,96	19,90	20,18
N	—	65,24	65,30	65,02

Die in den Analysen VII. und VIII. gefundenen Zahlen lassen sich gut mit der Annahme vereinigen, das untersuchte Gas habe 3,19 p. C. Grubengas und 16,85 p. C. Aethylwasserstoff enthalten.

VII. (10)		VIII. (11)	
Gef.	Ber.	Gef.	Ber.
4,31 Vol.	4,40 Vol.	4,50 Vol.	4,46 Vol.
8,04 CO_2	8,10 CO_2	8,32 CO_2	8,23 CO_2
10,55 Contr.	10,65 Contr.	10,88 Contr.	10,80 Contr.
14,28 O.	14,35 O.	14,70 O.	14,57 O.

Die für VII. berechneten 4,40 Vol. bestehen aus 0,70 Grubengas und 3,70 Aethylwasserstoff, die für VIII. zu Grunde gelegten 4,46 Vol. enthalten 0,71 Grubengas und 3,75 Aethylwasserstoff.

Für den Antheil des Gases VI., welcher durch Schwefelsäure absorbirbar ist, werden, wenn das Mittel aus den Analysen VII. und VIII. zu Grunde gelegt wird, folgende Zahlen erhalten: In den angewandten 27,55 Volumen sind enthalten 0,5 Vol., welche verbrannt 1,7 CO_2 liefern; der nöthige Sauerstoff beträgt 3,7, die Contraktion 2,4. Man ersieht aus diesen Werthen, dass ein Kohlenwasserstoff von höherem Atomgewicht vorliegt.

Von dem Gedanken ausgehend, durch Zersetzung dieses Gases mittelst starker elektrischer Funken eine weitere Bestätigung der nach den Analysen berechneten Zusammensetzung zu erhalten, unterwarf ich den Rest des Gases, welches zu den Analysen VII. und VIII. gedient hatte, der Einwirkung eines kräftigen Funkenstroms. Die Platinspitzen, zwischen denen die Funken übersprangen, waren etwa 15 Millimeter entfernt. Die folgenden Analysen wurden ausgeführt:

Digitized by Google

(12)

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol (trocken)	42,1	8,6	745,0	172,2	23,38
Nach 1/4stündiger Einwirkung d. Funken (trocken)	56,8	6,1	752,6	157,4	33,07
Nach Absorpt. m. KHO (trocken)	55,8	6,6	754,1	157,3	32,52

Nachdem durch die Kalikugel das gebildete Cyan (das entstandene Cyankalium konnte deutlich nachgewiesen werden) entfernt war, wurde das Gas mit rauchender Schwefelsäure behandelt.

(13)

Absorption mit Schwefelsäure.

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (trocken)	57,4	6,2	754,1	96,3	37,09
Nach Absorpt. (trock.)	52,4	6,1	745,2	101,9	32,59

Die Analyse des übrigen Gases gab folgende Resultate:

(14)

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	65,8	7,5	744,8	447,7	18,53
Nach Zul. v. O (feucht)	134,6	7,3	744,8	378,3	47,05
N. Verpuffung (feucht)	110,7	7,3	744,8	402,5	36,09
Nach Absorpt. m. KHO (trocken)	106,7	5,8	752,1	406,4	36,12

Die letzte Analyse zeigt, dass nach Absorption mit Schwefelsäure keine Kohlenwasserstoffe mehr in dem Gase enthalten waren; die angewandten 18,53 Vol. enthielten 7,31 Wasserstoff und 11,22 Stickstoff; berechnet man mit Hülfe dieser Werthe und der vorhergehenden Analyse

Digitized by Google

(Absorption mit Schwefelsäure) die Zusammensetzung des obigen nach Entfernung des Cyans übrig gebliebenen Gases, so findet man, dass die erhaltenen 32,52 Vol. aus 11,22 Wasserstoff, 17,35 Stickstoff und 3,95 durch Schwefelsäure absorbirbaren Kohlenwasserstoffen bestehen. Nach den Analysen VII. und VIII. desselben Gases sollen die ursprünglichen 23,38 Vol. 0,88 Grubengas, 4,62 Aethylwasserstoff und 17,88 Stickstoff enthalten. Auf Kosten von Stickstoff ist jedoch Cyan gebildet worden, und zwar 0,55 Vol. Zieht man den entsprechenden Stickstoffgehalt von dem verlangten 17,88 ab, so erhält man 17,33, welcher Werth mit dem gefundenen 17,35 sehr nahe übereinstimmt. Nach Berthelot[1]) vereinigt sich Stickstoff mit Acetylen durch den elektrischen Funken zu Blausäure, während die eben mitgetheilten Zahlen die Bildung von Cyan wahrscheinlicher machen. —

Die gesuchte nähere Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe geht aus diesem Versuch nicht mit Bestimmtheit hervor. Die in dem zerlegten Gase enthaltenen 11,22 Wasserstoffvolume und die dem durch Schwefelsäure absorbirbaren Kohlenwasserstoff, wenn derselbe Acetylen ist, entsprechenden 3,95 Vol. Wasserstoff ergeben 15,17 Vol., während den Mengen Aethylwasserstoff und Grubengas (nach Analyse VII. und VIII.) 15,62 Vol. Wasserstoff entsprechen. Der Verlust erklärt sich aus der unvermeidlichen Bildung condensirter Produkte.

Nach allen Analysen unterscheidet sich die Schichtenkohle, welche 5 Jahre lang dem Wetterstrom ausgesetzt war, in Betreff der eingeschlossenen Gase wesentlich von der zuerst besprochenen Kohle, welche demselben Flötze angehört, jedoch frisch gebrochen war; die Tiefen, aus denen beide stammen, sind nur wenig verschieden.

Die beiden nächst untersuchten Kohlen waren dem Zachkohlenflötz entnommen.

---

[1]) Compt. rend. 67, 1141.

Digitized by Google

III. Zachkohle aus 680 Meter Tiefe. Frischer Anbruch.

Schiefrige, aus glänzenden und matten Schichten bestehende Pechkohle.

330 Grm. derselben lieferten 84 Cc. Gas, also 100 Grm. 25,5 Cc.

Von dem Gase wurde die folgende Analyse gemacht:

(15)

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	160,2	14,4	759,2	28,7	109,30
N. Abs. d. CO_2 (trocken)	151,8	12,3	758,5	36,3	104,91
Nach Abs. v. O (trocken)	150,4	11,8	760,2	37,3	104,23
Angew. Vol. (feucht)	168,0	11,8	760,2	341,7	65,74
Nach Zul. v. O (feucht)	303,5	10,9	756,9	205,6	158,07
N. Verpuffung (feucht)	218,8	11,3	756,5	290,5	95,81
N. Abs. der CO_2 (trock.)	165,9	11,0	753,2	345,4	65,03
N. Zul. von H (trocken)	273,2	11,4	753,1	237,7	135,17
N. Verpuffung (feucht)	128,4	11,4	753,1	381,1	44,61

Durch rauchende Schwefelsäure hatte das Gas keine Volumverminderung erlitten.

Das Gas hatte folgende procentische Zusammensetzung:

CO_2	4,02
CH_4	45,00
O	0,62
N	50,36
	100,00.

IV. Zachkohle aus 656 Meter Tiefe.

Dem Wetterstrom $1^1/_2$ Jahre ausgesetzt.

245 Grm. derselben gaben 45,5 Cc. Gas ab. 100 Grm. entsprechen 18,6 Cc.

Die Kohle trägt Spuren der Verwitterung an sich; im Innern glänzender Bruch.

Digitized by Google

Analyse des eingeschlossenen Gases. (16)

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	152,6	11,0	739,1	39,0	101,26
N. Abs. der CO_2 (trock.)	148,5	12,8	740,8	43,0	98,98
Nach Abs. v. O (trocken)	147,7	13,4	741,8	43,8	98,28
Angew. Vol. (feucht)	81,7	13,3	741,9	431,7	23,28
N. Zul. von O (feucht)	170,8	12,0	745,3	342,2	64,23
N. Zul. v. Luft (feucht)	242,6	12,3	745,5	274,2	106,93
N. Verpuffung (feucht)	185,3	12,7	745,8	327,5	72,14
N. Abs. der CO_2 (trock.)	149,3	13,7	745,9	363,8	54,40
N. Zul. von H (trocken)	217,0	12,7	744,5	295,8	93,00
N. Verpuffung (feucht)	140,8	12,3	743,2	372,6	48,32

Nach vorstehender Analyse enthielt das Gas in 100 Theilen:

CO_2	2,25
CH_4	73,16
O	0,70
N	23,89
	100,00.

V. Lehekohle aus 560 Meter Tiefe. Frischer Anbruch.

Harte, unregelmässig schieferige Kohle mit glänzendem Bruch. Sie zeigte sehr lebhafte Gasentwicklung: 310 Grm. lieferten 170 Cc. Gas, 100 Grm. 52,8 Cc.

Analyse des eingeschlossenen Gases. (17)

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	137,9	12,3	760,2	15,4	96,87
N. Abs. der CO_2 (trock.)	135,8	12,0	758,6	18,4	96,29
Nach Abs. v. O (trock.)	135,8	11,9	759,0	18,5	96,27
Angew. Vol. (feucht)	148,1	12,3	760,2	483,4	37,71
N. Zul. von O (feucht)	333,9	11,1	756,9	296,8	144,46
N. Zul. v. Luft (feucht)	383,3	11,1	756,9	247,1	184,13
N. Verpuffung (feucht)	336,1	11,3	756,5	294,7	145,82
N. Abs. der CO_2 (trock.)	305,5	11,1	753,2	325,0	125,80
N. Zul. von H (trocken)	492,5	11,4	753,2	139,5	290,15
N. Verpuffung (feucht)	203,0	11,3	753,1	428,2	61,38

Digitized by Google

Das Gas besitzt folgende procentische Zusammensetzung:

CO_2	0,60
CH_4	51,40
O	Spur
N	48,00
	100,00.

VI. Lehekohle aus 690 Meter Tiefe, dem Wetterstrom 5 Jahre ausgesetzt. Dieselbe hatte ein verwittertes Aussehen, war bröcklich. Schieferung undeutlich.

Die von dieser Kohle eingeschlossene Gasmenge war sehr gering; bei einem Versuche lieferten 300 Grm. 41 Cc., entsprechend 13,6 Cc. auf 100 Grm.

Die nähere Untersuchung der Gase führte zu ähnlichen Ergebnissen, wie die bei Kohle II. mitgetheilten waren. Allerdings zeigen die folgenden Analysen nicht in derselben gleichmässigen Weise an, dass ein Gemenge von Grubengas und Aethylwasserstoff vorliegt. Wiederum zeigt sich als Begleiter dieser beiden Gase ein durch Schwefelsäure absorbirbarer Kohlenwasserstoff.

Von dem zuerst untersuchten Gase ging leider die eudiometrische Bestimmung, welche vor der Absorption mit Schwefelsäure ausgeführt wurde, verloren.

I. (18)

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	150,9	10,8	751,8	37,0	102,40
N. Abs. d. CO_2 (trocken)	138,7	9,6	755,0	48,9	94,60
Nach Abs. v. O (trocken)	135,9	10,3	755,0	51,7	92,10

Absorption mit Schwefelsäure.

Angew. Vol. (trocken)	89,1	9,3	756,2	103,1	56,30
Nach Abs. (trocken)	87,3	6,2	757,9	105,0	55,70

Digitized by Google

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	101,7	7,7	754,8	405,6	33,75
Nach Zul. von O (feucht)	227,6	7,6	758,9	284,9	102,10
N. Verpuffung (feucht)	174,1	7,1	747,9	338,6	68,20
N. Abs. der CO_2 (trock.)	130,6	10,3	739,7	382,1	45,00
N. Zul. von H (trocken)	261,3	11,0	739,3	251,0	122,70
N. Verpuffung (feucht)	135,0	11,2	738,9	377,6	45,60

Aus dieser Analyse berechnet sich folgende Zusammensetzung des Gases:

CO_2	7,62
O	2,44
N	50,75
Durch Schwefels. absorb. Gas	0,96
C_2H_6	22,35
CH_4	15,88
	100,00.

Die durch die eudiometrische Bestimmung gefundenen Werthe sind im Folgenden mit den berechneten zusammengestellt:

Gefunden	Berechnet
in 33,75 Vol.	in 33,75 Vol.
14,5 $C_2H_6 + CH_4$	14,6
23,2 gebildete CO_2	23,4
33,9 Contraktion	33,6
42,6 verbrauchter O	42,4

Die berechneten 14,6 Vol. enthalten 8,8 C_2H_6 und 5,8 CH_4.

Die Analysen II., III. und IV. wurden von einem Gase ausgeführt, das eine Woche später aus derselben Kohle getrieben war.

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	179,8	12,3	745,8	44,0	118,90
N. Abs. der CO_2 (trock.)	163,0	12,3	743,5	58,1	106,90
Nach Abs. v. O (trock.)	158,7	11,6	744,0	62,4	103,80

Digitized by Google

II. (19)

Eudiometrische Analyse vor der Absorption mit Schwefelsäure.

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	80,8	9,0	755,0	432,2	24,60
Nach Zul. v. O (feucht)	165,8	9,2	755,3	347,0	64,09
N. Zul. v. Luft (feucht)	213,8	9,4	755,5	299,1	92,48
N. Verpuffung (feucht)	168,4	9,4	755,7	344,3	65,50
N. Abs. der CO_2 (trock.)	129,4	8,3	763,2	383,6	47,70
N. Zul. von H (trocken)	200,9	8,4	763,2	312,0	87,94
N. Verpuffung (feucht)	146,8	8,5	763,0	366,5	55,30
Absorption mit Schwefelsäure.					
Angew. Vol. (trocken)	113,2	8,7	757,0	41,3	78,52
Nach Absorpt. (trock.)	110,4	8,2	763,0	42,8	77,20

III. (20)

Analyse des nach Absorption mit Schwefelsäure übrigen Gases.

Angew. Vol. (feucht)	68,5	8,6	761,1	443,6	20,53
Nach Zul. v. O (feucht)	160,2	8,0	751,1	351,6	60,94
N. Zul. v. Luft (feucht)	269,4	8,1	750,8	242,4	130,90
N. Verpuffung (feucht)	243,1	8,1	749,0	268,5	112,05
N. Abs. der CO_2 (trock.)	222,1	8,0	743,2	289,9	97,84
N. Zul. von H (trocken)	405,5	8,4	743,7	107,1	250,45
N. Verpuffung (feucht)	309,6	8,9	743,3	203,0	159,45

IV. (21)

Analyse desselben Gases.

Angew. Vol. (feucht)	76,4	8,7	743,4	436,7	22,09
Nach Zul. v. O (feucht)	154,3	8,6	742,6	358,6	56,20
N. Zul. v. Luft (feucht)	280,5	8,7	742,6	232,3	136,45
N. Verpuffung (feucht)	252,3	9,1	742,7	260,2	115,85
Nach Absorpt. (trock.)	224,9	8,6	751,1	288,0	100,90
N. Zul. von H (trocken)	300,3	8,8	751,4	212,3	156,84
N. Verpuffung (feucht)	199,7	8,9	751,8	312,4	83,35

Die aus den Analysen III. und IV. erhaltenen Zahlen fügen sich am besten der Annahme, der verbrennliche Theil des Gases habe ausser Aethylwasserstoff und Grubengas geringe Mengen Kohlenoxyd enthalten.

Folgende allgemeine procentische Zusammensetzung wurde erhalten:

Digitized by Google

		II.	III.	IV.
CO_2	10,10	—	—	—
O	2,60	—	—	—
Durch Schwefels. absorb. Gas	1,45	—	—	—
$C_2H_6 + CH_4 + CO$	—	35,10	35,13	35,50
N	—	50,75	50,72	50,35

Nimmt man nun an, das Gas habe in 100 Theilen 23,32 Aethylwasserstoff, 10,18 Grubengas und 1,82 Kohlenoxyd enthalten, zusammen 35,32 p.C. (Mittel aus den Analysen III. und IV.), so berechnet man folgende Werthe, welche mit den gefundenen nahe übereinstimmen.

III. (20)

Berechnet in 20,53 Vol.		Gefunden in 20,53 Vol.
8,45	$C_2H_6 + CH_4 + CO$	8,40
14,02	gebildete CO_2	14,20
19,03	Contraktion	18,85
24,60	verbrauchter O	24,66.

IV. (21)

Berechnet in 22,09 Vol.		Gefunden in 22,09 Vol.
9,10	(C_2H_6, CH_4 und CO)	9,15
15,10	geb. CO_2	14,95
20,51	Contraktion	20,60
26,49	verbrauchter O	26,40.

Bei der Berechnung der Analysen III. und IV. auf II. ergaben sich folgende höchst unwahrscheinliche Werthe für die in 24,60 Vol. enthaltenen 0,41 Vol. des durch Schwefelsäure absorbirbaren Gases. Denselben soll entsprechen: 1,05 CO_2, 4,78 Contraktion und 5,39 verbrauchter O. Aus diesen Daten lässt sich auf keinen bekannten Kohlenwasserstoff schliessen.

Leider genügte die Menge des Gases nur für die mitgetheilten Analysen, so dass die Anwesenheit von Kohlenoxyd durch Absorption desselben und weitere eudiometrische Bestimmungen nicht mit der nöthigen Schärfe erwiesen werden konnte.

Der Rest dieser Kohlen wurde erst 2 Monate, nachdem das eben besprochene Gas analysirt war, auf die eingeschlossenen Gase verarbeitet. Im Verlauf dieser Zeit

Digitized by Google

lagen die Kohlen an einem kühlen, die Temperatur kaum ändernden Ort. Während schon in der Zusammensetzung des Gases, welches zu den Analysen II., III. und IV. gedient hatte, eine Abnahme der Kohlenwasserstoffe bei Vergleich mit dem Gase, welches zuerst gesammelt war (Analyse I.), zu bemerken war, hatte das Gas, welches nach 2 Monaten aufgefangen wurde, eine grössere Menge dieser Bestandtheile eingebüsst. Wegen ungenügender Quantität verzichtete ich auf die eudiometrische Bestimmung vor der Absorption mit Schwefelsäure; die Analysen V. und VI. sind nach dieser ausgeführt.

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	153,6	8,4	741,0	70,1	98,75
N. Abs. der CO_2 (trock.)	136,4	7,5	748,0	87,3	87,71
Nach Abs. v. O (trocken)	133,4	8,5	747,0	90,6	84,92
Absorption mit Schwefelsäure.					
Angew. Vol. (trocken)	106,2	8,7	746,5	49,9	71,73
Nach d. Abs. (trocken)	104,6	8,0	742,8	50,6	70,35
V. (22)					
Angew. Vol. (feucht)	80,8	9,2	742,5	432,1	23,58
N. Zul. v. Luft (feucht)	147,0	9,4	742,4	365,3	52,36
Nach Zul. v. O (feucht)	202,0	9,5	741,0	311,1	82,21
N. Verpuffung (feucht)	182,7	9,6	740,7	330,2	70,90
N. Abs. der CO_2 (trock.)	163,8	8,5	735,6	349,2	61,38
N. Zul. von H (trocken)	251,0	8,7	735,8	261,9	115,28
N. Verpuffung (feucht)	156,8	8,8	735,5	356,2	56,33
VI. (23)					
Angew. Vol. (feucht)	85,6	8,7	735,3	426,4	24,94
N. Zul. v. Luft (feucht)	164,0	8,8	735,4	347,9	60,22
Nach Zul. v. O (feucht)	208,1	8,8	735,5	303,6	85,38
N. Verpuffung (feucht)	187,9	8,9	735,7	323,8	73,43
N. Abs. der CO_2 (trock.)	167,1	8,8	738,0	344,9	63,63
Nach Zul. v. H (trock.)	249,1	9,2	737,6	262,5	114,50
N. Verpuffung (feucht)	177,3	9,4	738,4	334,6	67,76

Aus den Analysen ist die folgende Zusammensetzung des Gases berechnet:

Digitized by Google

		V.	VI.
CO_2	11,18	—	—
O	2,82	—	—
Durch Schwefels. absorb.	1,65	—	—
Aethylwasserstoff	—	16,48	16,24
N	—	67,87	68,11

V. Gefunden in 23,58 Vol.	V. Berechnet in 23,58 Vol.
4,61 C_2H_6	4,61 C_2H_6
9,52 CO_2	9,22 CO_2
11,31 Contraktion	11,50 Contraktion
16,22 verbrauchter O.	16,13 verbrauchter O.

VI. Gefunden in 24,94 Vol.	VI. Berechnet in 24,94 Vol.
4,80 C_2H_6	4,80 C_2H_6
9,80 CO_2	9,60 CO_2
11,95 Contraktion	12,00 Contraktion
16,95 verbrauchter O.	16,80 verbrauchter O.

Wir ersehen aus diesem Resultat, wenn wir die früheren Analysen (I., III. und IV.) zur Vergleichung heranziehen, dass die Verringerung des Gehalts an verbrennlichen Bestandtheilen nicht gleichmässig vor sich gegangen ist. Das Grubengas ist vollständig verschwunden. Die in beiden Analysen V. und VI. gefundenen Werthe für die bei der Verpuffung gebildete Kohlensäure und den verbrauchten Sauerstoff weisen auf die Gegenwart einer geringen Menge eines höheren Kohlenwasserstoffs, etwa des Propylwasserstoffs hin. Bei dem vergleichenden Rückblick auf alle mit Kohlen angestellten Versuche und deren Ergebnisse werde ich speciell die bei den Kohlen II. und VI. aufgetretenen Verhältnisse besprechen.

Versuche mit Kohlen aus der Plauen'schen Formation.

Durch die Güte des Herrn Professor Krutsch zu Tharand standen mir Kohlen aus drei Flötzen zu Gebot; sie stammten, frisch gebrochen, aus dem Schacht von

Digitized by Google

Burgk und wurden sofort in der bekannten Weise auf die in ihnen eingeschlossenen Gase verarbeitet. Alle drei Sorten waren reich mit Schwefelkies durchwachsen, ihnen fehlte der Glanz und die Schwärze der echten Steinkohlen; sie zeigten eine grauschwarze Farbe.

Die Zusammensetzung der Gase war, wie die folgenden Analysen zeigen werden, sehr einfach.

I. *Harter Schiefer.*

Die Gasentwickelung[1]) war sehr reichlich.

(24)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	146,3	21,2	753,1	46,1	93,45
N. Abs. der CO_2 (trock.)	80,8	19,6	753,3	111,8	47,95
N. Abs. von O (trocken)	78,8	19,8	753,2	113,8	47,00
Angew. Vol. (feucht)	81,8	19,0	753,0	429,9	23,54
Nach Zul. v. O (feucht)	162,4	19,0	752,6	349,2	58,78
Nach Verpuffung mit Knallgas (feucht)	162,2	18,6	752,8	349,4	58,84

II. *Weicher Schiefer.*

Gasentwicklung ebenfalls sehr lebhaft.

(25)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	192,9	20,7	752,7	30,1	126,30
N. Abs. der CO_2 (trock.)	127,1	20,8	757,0	96,1	78,10
N. Abs. von O (trocken)	125,3	21,0	754,6	97,8	76,55
Angew. Vol. (feucht)	153,1	20,1	755,2	360,2	53,84
Nach Zul. v. O (feucht)	234,3	19,7	755,2	279,1	100,31
Nach Verpuffung mit Knallgas (feucht)	234,3	19,7	755,1	279,1	100,29

[1]) Die Bestimmungen der eingeschlossenen Gasmenge habe ich zu machen versäumt.

Digitized by Google

III. *Maschinen-Schiefer.*

Bei dieser Kohle war die Gasentwickelung am reichsten.

(26)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	169,0	21,0	756,9	22,8	112,30
N. Abs. der CO_2 (trock.)	84,6	21,3	752,6	106,9	50,68
N. Abs. von O (trocken)	82,4	21,2	753,1	109,2	49,30
Angew. Vol. (feucht)	117,1	20,3	750,5	395,6	37,85
Nach Zul. v. O (feucht)	172,0	20,4	751,0	340,8	61,95
Nach Verpuffung mit Knallgas (feucht)	172,7	20,4	748,0	340,1	61,85

Die aus den Analysen hervorgehende Zusammensetzung ist folgende:

	In 100 Theilen:		
	I.	II.	III.
CO_2	48,7	38,2	54,9
N	49,5	60,6	43,9
O	1,8	1,2	1,2
	100,0	100,0	100,0.

Grubengas fehlte in den drei Gasen oder war nur spurenweise in III. enthalten.

Untersuchung westphälischer Kohlen.

In der Erwartung, dass die Fettkohlen Westphalens in Betreff der von ihnen eingeschlossenen Gase sich eigenthümlich verhalten würden, unterwarf ich zwei Kohlen aus der Essener Gegend einer Prüfung in dieser Richtung. Die eine Kohle stammte aus der Zeche „Zollverein", die andere aus der Zeche „Consolidation". Beide waren echte Fettkohlen, bei der Leuchtgasfabrikation sehr beliebt.

Die Gasmengen, welche beide enthielten, waren gering.

Digitized by Google

I. *Zollverein.*

400 Grm. lieferten 90 Cc., 100 Grm. also 22,5.

Analyse des Gases:

(27)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	163,0	8,2	763,0	60,7	109,86
N. Abs. der CO_2 (trock.)	151,6	8,0	761,0	71,1	101,62
Nach Abs. d. O (trocken)	149,2	6,9	752,4	73,6	98,78
Angew. Vol. (feucht)	114,5	7,6	751,9	516,9	25,31
N. Zul. von O (feucht)	234,2	7,9	751,1	396,2	76,70
N. Zul. v. Luft (feucht)	298,7	8,0	750,8	331,6	119,33
Nach Verpuffung mit Knallgas (feucht)	298,8	7,8	749,0	331,5	119,05

Nach der Analyse enthielt das Gas nur Spuren Grubengas und war, wie folgt, zusammengesetzt:

	In 100 Theilen:
CO_2	7,50
O	2,59
N	89,91
	100,00.

II. *Consolidation.*

340 Grm. dieser Kohle gaben 59 Cc., also 100 Grm. 17,4 Cc.

Die Analyse des Gases lieferte folgende Zahlen:

(28)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	158,1	8,2	756,0	66,9	104,53
N. Abs. v. CO_2 (trocken)	153,4	8,4	755,4	71,0	101,85
N. Abs. von O (trocken)	148,2	7,5	752,8	76,6	97,53
Angew. Vol. (feucht)	116,6	9,1	751,1	514,3	25,74
N. Zul. von O (feucht)	168,7	8,6	751,0	462,0	45,91
N. Zul. v. Luft (feucht)	194,5	8,7	751,0	435,8	57,83
N. Verpuffung (feucht)	165,1	9,0	751,0	465,8	44,21
N. Abs. der CO_2 (trock.)	146,3	9,2	749,3	484,7	37,45
N. Zul. von H (trocken)	208,6	8,8	745,2	421,9	65,34
N. Verpuffung (feucht)	152,5	9,0	745,0	478,5	38,08

Hiernach enthielt das Gas in 100 Theilen:

Digitized by Google

CO_2	2,56
O	4,11
N	68,48
CH_4	24,85
	100,00.

Versuche mit Bochumer Kohlen.

Herr Direktor Dach (der Zeche Constantin der Grosse bei Bochum) hat mit ausnehmendster Freundlichkeit mich mit Kohlen aus einer Reihe von Flötzen der Fettkohlenpartie versehen. Von jeder Sorte — es waren deren sechs — standen mir frisch gebrochene und Jahre lang dem Wetterstrom ausgesetzte Kohlen zur Verfügung.

Im Folgenden werde ich zuerst die frisch gebrochenen Kohlen abhandeln und zwar mit denen des ältesten Flötzes beginnen und zu den jüngeren Kohlen aufsteigen.

I. Sonnenschein (Name des Flötzes).

Deutliche Schichtung, hin und wieder Schwefelkies vorhanden.

240 Grm. lieferten 121,5 Cc. (100 Grm. also 50,6 Cc.)

Analyse des Gases:

(29)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	178,8	9,3	737,2	42,8	118,57
N. Abs. der CO_2 (trock.)	167,1	8,1	751,0	56,0	112,79
Nach Abs. d. O (trocken)	163,3	8,5	753,1	60,9	109,63
Angew. Vol. (feucht)	78,3	7,5	758,0	437,1	23,88
Nach Zul. v. O (feucht)	117,6	7,4	758,2	397,0	40,49
N. Verpuffung (feucht)	97,5	6,9	758,4	417,3	31,75
N. Abs. der CO_2 (trock.)	85,0	6,0	759,1	429,9	27,40
N. Zul. von H (trocken)	131,6	6,0	759,0	382,8	48,40
N. Verpuffung (feucht)	80,2	6,3	760,5	434,6	25,00

Das Gas enthielt in 100 Theilen:

CO_2	4,87
O	2,66
N	75,82
CH_4	16,65
	100,00.

Digitized by Google

II. Dickebank.

Der Kohle I. sehr ähnlich.

245 Grm. ergaben 106 Cc. (100 Grm. entsprechen 43,3 Cc.)

Folgende Analyse dieses Gases wurde ausgeführt.

(30)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	176,8	6,5	758,4	24,0	125,58
N. Abs. der CO_2 (trock.)	171,8	5,7	759,1	29,1	122,85
N. Abs. des O (trocken)	169,2	6,5	758,9	31,7	120,18
Angew. Vol. (feucht)	77,9	7,3	751,1	436,7	23,27
N. Zul. v. Luft (feucht)	180,7	7,5	751,1	332,6	72,27
N. Zul. von O (feucht)	223,0	7,8	751,3	290,3	98,26
N. Verpuffung (feucht)	203,4	7,8	751,4	310,1	85,70
N. Abs. der CO_2 (trock.)	189,7	7,9	753,2	321,8	79,50
N. Zul. von H (trocken)	313,6	8,0	753,1	198,2	169,07
N. Verpuffung (feucht)	221,8	8,1	752,9	290,1	97,97

Procentische Zusammensetzung des Gases:

CO_2	2,18
O	2,12
N	70,51
CH_4	25,19
	100,00.

III. Präsident.

Undeutlich schieferige, leicht zerfallende Kohle, nähert sich der Russkohle.

250 Grm. enthielten 148 Cc. Gas, 100 Grm. also 59,2 Cc.

Analyse des Gases:

(31)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	145,0	6,3	759,2	23,5	103,26
N. Abs. der CO_2 (trock.)	138,3	7,7	751,3	28,3	97,25
N. Abs. von O (trocken)	136,4	7,8	751,7	33,9	95,19
Angew. Vol. (feucht)	127,5	7,5	751,3	428,0	39,24
N. Zul. v. Luft (feucht)	238,0	7,6	751,5	317,3	98,69
N. Zul. von O (feucht)	299,1	7,8	751,4	255,6	141,88
N. Verpuffung (feucht)	262,4	7,8	750,8	292,9	114,80
N. Abs. der CO_2 (trock.)	241,6	7,3	741,4	310,9	101,30
N. Zul. von H (trocken)	369,7	7,5	741,2	182,9	200,91
N. Verpuffung (feucht)	266,8	7,8	741,0	287,8	115,51

Digitized by Google

In 100 Theilen enthielt das Gas nach dieser Analyse:

CO_2	5,82
O	1,99
N	60,62
CH_4	31,57
	100,00.

IV. Wilhelm.

Kohle mit undeutlicher Schieferung, hin und wieder faserig, zeigt Graphitglanz.

250 Grm. lieferten 136 Cc. Gas, 100 Grm. 54,4.

Analyse des Gases:

(32)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	144,4	7,8	751,3	10,0	102,96
N. Abs. der CO_2 (trock.)	141,2	7,3	752,8	13,8	101,62
N. Abs. des O (trocken)	139,2	7,8	752,9	14,2	99,97
Angew. Vol. (feucht)	84,7	7,7	751,3	428,2	26,00
N. Zul. v. Luft (feucht)	185,8	7,8	751,5	327,0	75,26
N. Zul. von O (feucht)	220,3	8,0	751,4	292,9	96,39
N. Verpuffung (feucht)	194,2	8,0	750,8	319,0	79,94
N. Abs. der CO_2 (trock.)	180,7	7,8	741,2	332,2	71,87
N. Zul. von H (trocken)	257,7	8,4	741,0	255,5	121,40
N. Verpuffung (feucht)	192,0	8,8	740,9	321,7	76,39

Die berechnete procentische Zusammensetzung des Gases ist folgende:

CO_2	1,30
O	1,60
N	66,85
CH_4	30,25
	100,00.

V. Franziska.

Deutlich schieferige, an Schwefelkies reiche Kohle.

210 Grm. gaben 114,5 Cc. Gas, 100 Grm. entsprechen 54,5 Cc. Gas.

Digitized by Google

Analyse des Gases:

(33)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	185,7	7,7	749,2	40,8	126,57
N. Abs. der CO_2 (trock.)	182,6	7,1	741,4	44,6	124,01
N. Abs. von O (trocken)	181,4	8,5	740,9	42,5	122,87
Angew. Vol. (feucht)	113,2	9,0	740,3	399,8	36,48
N. Zul. von O (feucht)	161,9	8,8	740,5	351,1	59,74
N. Verpuffung (feucht)	146,9	8,9	740,6	366,8	51,97
N. Abs. der CO_2 (trock.)	135,8	8,7	743,2	377,6	48,10
N. Zul. von H (trocken)	214,9	9,1	743,5	298,3	92,59
N. Verpuffung (feucht)	133,4	9,3	743,4	380,1	45,70

Nach dieser Analyse enthält das Gas in 100 Theilen:

CO_2	2,02
O	0,90
N	86,43
CH_4	10,65
	100,00.

VI. Leonhard.

Diese Kohle zeigt deutliche Schieferung und ist ebenfalls schwefelkieshaltig.

250 Grm. lieferten 105 Cc. Gas, 100 Grm. entspr. 42 Cc. Gas.

Analyse des Gases:

(34)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	174,2	7,7	749,2	44,0	118,15
N. Abs. der CO_2 (trock.)	161,0	7,0	741,4	16,8	113,75
N. Abs. des O (trocken)	161,2	8,4	740,9	16,6	113,28
Angew. Vol. (feucht)	105,3	8,7	740,3	451,2	28,65
N. Zul. von O (feucht)	153,1	8,6	740,5	403,2	48,83
Nach Verpuffung mit Knallgas (feucht)	144,1	8,6	743,2	411,7	45,15
N. Abs. der CO_2 (trock.)	138,0	9,3	743,4	418,2	43,40
N. Zul. von H (trocken)	232,5	8,6	743,4	323,0	96,97
N. Verpuffung (feucht)	149,7	8,6	743,4	406,5	47,67

Procentische Zusammensetzung des Gases:

Digitized by Google

CO_2	3,72
O	0,39
N	90,19
CH_4	5,70
	100,00.

Analysen von Gasen aus denselben Kohlen, nachdem dieselben Jahre lang dem Wetterstrom ausgesetzt waren.

Die Analysen wurden nach Bestimmung der bei der Verpuffung erfolgten Contraktion und der gebildeten Kohlensäure abgebrochen, da aus diesen Elementen mit Sicherheit hervorging, dass die untersuchten Gase von verbrennlichen Bestandtheilen nur Grubengas enthielten.

I. Sonnenschein.

Dem äusseren Ansehen nach der entsprechenden frisch gebrochenen Kohle sehr ähnlich, nur leichter zerfallend.

Diese vollkommene Aehnlichkeit mit den frischen Kohlen aus demselben Flötze erstreckt sich auf alle im Folgenden besprochenen Kohlen.

250 Grm. der Kohle I. lieferten 108 Cc. Gas, 100 Grm. würden entsprechen 43,2 Cc. Gas.

Analyse des Gases:

(35)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	148,1	8,8	740,5	19,6	102,22
N. Abs. der CO_2 (trock.)	133,2	7,8	735,6	34,0	90,85
N. Abs. von O (trocken)	129,4	8,0	737,0	37,9	87,90
Angew. Vol. (feucht)	162,3	9,2	739,0	393,7	52,85
N. Zul. von O (feucht)	210,4	9,1	739,1	345,3	78,44
N. Verpuffung (feucht)	194,0	9,1	739,2	362,2	69,16
N. Abs. der CO_2 (trock.)	180,9	8,5	743,7	375,1	64,64

Die procentische Zusammensetzung des Gases ist folgende:

CO_2	11,12
O	2,88
N	78,60
CH_4	7,40
	100,00.

Digitized by Google

II. Dickebank.

250 Grm. gaben 103 Cc. Gas, 100 Grm. also 41,2 Cc.

Analyse des Gases:

(36)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	140,0	8,8	740,5	13,5	97,45
N. Abs. der CO_2 (trock.)	120,2	7,9	736,3	34,2	82,02
Nach Abs. d. O (trock.)	116,4	8,0	737,0	38,1	79,04
Angew. Vol. (feucht)	174,2	8,5	735,3	383,5	58,03
N. Zul. von O (feucht)	215,4	8,5	735,5	340,8	80,72
N. Verpuffung (feucht)	198,6	9,0	737,6	357,6	71,41
N. Abs. der CO_2 (trock.)	187,0	8,8	738,0	374,2	66,71

Die Zusammensetzung des Gases ist folgende:

CO_2	15,84
O	3,06
N	74,53
CH_4	6,57
	100,00.

III. Präsident.

250 Grm. dieser Kohle gaben 109 Cc. Gas, also 100 Grm. 43,6 Cc.

Analyse des Gases:

(37)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	142,5	8,8	740,6	28,0	97,20
N. Abs. der CO_2 (trock.)	131,3	8,4	743,6	39,2	89,73
N. Abs. des O (trocken)	128,7	8,9	742,5	40,2	87,54
Angew. Vol. (feucht)	110,7	9,2	742,4	444,8	31,00
N. Zul. von O (feucht)	159,1	8,9	741,0	395,5	51,93
Nach Verpuffung mit Knallgas (feucht)	154,4	9,4	741,0	399,6	49,65
N. Abs. der CO_2 (trock.)	146,3	8,0	748,0	406,7	48,51

Das Gas enthielt in 100 Theilen:

CO_2	7,68
O	2,24
N	86,77
CH_4	3,31
	100,00.

Digitized by Google

IV. Wilhelm.

250 Grm. dieser Kohle lieferten 98 Cc. Gas, 100 Grm. entsprechen 39,2 Cc.

Analyse des Gases:

(38)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	135,3	8,8	740,6	20,4	93,29
N. Abs. der CO_2 (trock.)	128,4	8,3	743,5	27,4	89,23
N. Abs. des O (trocken)	124,6	8,9	742,5	28,9	86,11
Angew. Vol. (feucht)	92,8	8,9	742,4	420,3	28,20
N. Zul. von O (feucht)	131,5	8,6	741,0	381,7	44,76
N. Verpuffung (feucht)	116,7	9,3	741,0	396,1	37,96
N. Abs. der CO_2 (trock.)	104,7	8,0	748,0	408,4	34,55

Procentische Zusammensetzung des Gases:

CO_2	4,35
O	8,35
N	81,18
CH_4	11,12
	100,00.

V. Franziska.

250 Grm. gaben 99 Cc. Gas, 100 Grm. entsprechen 39,6 Cc.

Analyse des Gases:

(39)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	148,5	8,7	741,0	21,6	102,32
N. Abs. der CO_2 (trock.)	142,4	7,5	748,0	25,6	100,12
N. Abs. des O (trock.)	138,7	8,7	746,5	25,7	96,90
Angew. Vol. (feucht)	131,3	9,3	742,2	424,9	39,19
N. Zul. von O (feucht)	168,0	9,2	741,1	388,3	55,91
Nach Verpuffung mit Knallgas (feucht)	162,5	9,4	740,7	394,3	53,03
N. Abs. der CO_2 (trock.)	158,0	9,3	740,7	403,0	51,61

Das Gas hatte folgende Zusammensetzung:

CO_2	2,15
O	3,14
N	91,28
CH_4	3,43
	100,00.

Digitized by Google

VI. Leonhard.

250 Grm. dieser Kohle gaben 91 Cc., 100 Grm. entsprechen also 36,4 Cc.

Analyse des Gases:

(40)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	151,6	8,7	746,5	70,8	98,04
N. Abs. der CO_2 (trock.)	139,9	8,0	742,8	82,7	89,72
N. Abs. von O (trocken)	135,7	8,8	742,4	86,6	86,22
Angew. Vol. (feucht)	91,8	8,8	740,0	420,1	27,70
N. Zul. von O (feucht)	160,8	8,8	739,8	349,8	59,43
Nach Verpuffung mit Knallgas (feucht)	160,7	8,8	739,6	349,9	59,35

Das Gas enthält in 100 Theilen:

CO_2	8,49
O	3,57
N	87,94
CH_4	Spur
	100,00.

Die folgende Zusammenstellung der analytischen Resultate soll den Ueberblick über die verschiedene Zusammensetzung der untersuchten Kohlengase ermöglichen.

Zusammensetzung der Gase aus folgenden Zwickauer Kohlen: Schichtenkohle (frischer Anbruch) I. (S. 149), Zachkohle (frischer Anbruch) III. (S. 158), Zachkohle ($1^1/_2$ Jahre dem Wetterstrom ausgesetzt) IV. (S. 159), Lehekohle (frischer Anbruch) V. (S. 160).

	CO_2	O	N	CH_4
I.	2,42	2,51	23,17	71,90
III.	4,02	0,62	50,36	45,00
IV.	2,25	0,70	23,89	73,16
V.	0,60	Spur	48,00	51,40

Zusammenstellung der Analysen von den aus den Zwickauer Kohlen II. und VI. gewonnenen Gasen (II. ist Schichtenkohle 5 Jahre dem Wetterstrom ausgesetzt, VI. Lehekohle gleich lang dem Wetterstrome ausgesetzt).

Digitized by Google

	CO_2	O	N	CO	CH_4	C_2H_6	Durch Schwefelsäure abs.
II.							
a (S. 151)	16,70	4,90	55,15	—	3,17	18,61	1,47
b (S. 154) Gas eine Woche später aufgefangen	11,40	3,80	60,98	—	3,44	18,88	1,50
c (S. 156) 2 Wochen nach b gesammelt	12,10	1,10	65,16	—	3,19	16,85	1,60
VI.							
a (S. 162)	7,62	2,44	50,75	—	15,88	22,35	0,96
b (S. 164) (eine Woche nach a aufgefangen)	10,10	2,6	50,53	1,82	10,18	23,32	1,45
c (S. 166) (2 Monate nach b aufgefangen)	11,18	2,82	67,99	—	—	16,36	1,65

Hier sind nur die Durchschnittswerthe der Analysen aufgeführt.

Analysen der aus den Burgker Kohlen gewonnenen Gase.

I. Harter Schiefer (S. 167), II. weicher Schiefer (S. 167), III. Maschinen-Schiefer (S. 168).

	CO_2	O	N
I.	48,7	1,8	49,5
II.	38,2	1,2	60,6
III.	54,9	1,2	43,9

Zusammensetzung der Gase aus den westphälischen (Essener) Kohlen.

I. Zollverein (S. 169), II. Consolidation (S. 169).

	CO_2	O	N	CH_4
I.	7,50	2,59	89,91	—
II.	2,56	4,11	58,48	24,85

Analysen der Gase aus Bochumer Kohlen.

Die römischen Zahlen haben die gleiche Bedeutung, wie die bei der ausführlichen Mittheilung der Analysen

Digitized by Google

gebrauchten. Ich lasse die alten Kohlen unmittelbar auf die frisch gebrochenen folgen.

	CO_2	O	N	CH_4
I. (frisch) S. 170	4,87	2,66	75,82	16,65
I. (alt) S. 174	11,12	2,88	78,60	7,40
II. (frisch) S. 171	2,18	2,12	70,51	25,19
II. (alt) S. 175	15,84	3,06	74,53	6,57
III. (frisch) S. 171	5,82	1,99	60,62	31,57
III. (alt) S. 175	7,68	2,24	86,77	3,31
IV. (frisch) S. 172	1,30	1,60	66,85	30,25
IV. (alt) S. 176	4,35	3,35	81,18	11,12
V. (frisch) S. 173	2,02	0,90	86,43	10,65
V. (alt) S. 176	2,15	3,14	91,28	3,43
VI. (frisch) S. 173	3,72	0,39	90,19	5,70
VI. (alt) S. 177	8,49	3,57	87,94	Spur

Schliesslich möge die Zusammenstellung der Gasmengen folgen, welche 100 Grm. der resp. Kohlen entsprechen.

Zwickauer Kohlen

Sorten	100 Grm. lieferten Cc.
I. (frisch)	38,0
II. (alt)	18,2
III. (frisch)	25,5
IV. (alt)	18,6
V. (frisch)	54,8
VI. (alt)	13,6

Westphälische (Essener) Kohlen

Sorten	100 Grm. gaben Cc.
I.	22,5
II.	17.4

Westphälische (Bochumer) Kohlen

Sorten	100 Grm. gaben Cc.
I. (frisch)	50,6
I. (alt)	43,2
II. (frisch)	43,3
II. (alt)	41,2
III. (frisch)	59,2
III. (alt)	43,6
IV. (frisch)	54,4
IV. (alt)	39,2
V. (frisch)	54,5
V. (alt)	39,6
VI. (frisch)	42,0
VI. (alt)	36,4

Aus den mitgetheilten Analysen ergiebt sich, dass mit Ausnahme der Zwickauer Kohlen II. und VI. alle übrigen untersuchten Kohlen durch die in ihnen eingeschlossenen Gase keine auffallenden Eigenthümlichkeiten verrathen.

Digitized by Google

Die Gase der meisten Kohlen zeigen sich analog zusammengesetzt den sorgfältig untersuchten Grubengasen. Während bei diesen der Stickstoffgehalt mehr zurücktritt, erreicht er in vielen der von mir untersuchten Gase eine beträchtliche Höhe, ohne dass der Sauerstoffgehalt zunähme.

Die Frage nach dem Ursprung des Stickstoffs in den Grubengasen ist vielfach erörtert worden. G. Bischof[1]) glaubt annehmen zu müssen, dass derselbe in solchen Emanationen, welche mit Ueberwindung des Atmosphärendrucks hervorbrechen, nicht aus der Luft herrühren könne, sondern Produkt der Verwesung sein müsse. Da jedoch der freie Stickstoff niemals mit Sicherheit in den beim Verwesungsprocess auftretenden Gasen nachgewiesen ist, so liegt die Annahme viel näher, dieser Stickstoff sei schon bei der Bildung der Steinkohlen eingeschlossen worden.

Was den in den eingeschlossenen Gasen enthaltenen Stickstoff betrifft, so ist meines Erachtens ebenfalls die Annahme gerechtfertigt, dass ein Theil desselben noch aus der Bildungsperiode der Kohlen herrühre. Der übrige Stickstoff stammt unzweifelhaft aus der Luft, die später zugetreten ist. Der hohe Stickstoffgehalt in den meisten der von mir untersuchten Gase ist deshalb interessant, weil sich in ihm auf's Deutlichste die bekannte Eigenschaft der Steinkohlen zu erkennen giebt, Sauerstoff an sich zu fesseln und zur Oxydation zu verwenden. Diese Funktion des Sauerstoffs, welche so bedeutungsvoll bei der Verwitterung ist, hat neuerdings Richters[2]) gründlich studirt; derselbe hat nachgewiesen, dass der Sauerstoff vorwiegend zur Oxydation des von ihm so genannten disponibeln Wasserstoffs verwandt wird, während nur wenig Kohlensäure entsteht. Dass der Process in der That so verläuft, zeigt die Zusammensetzung der meisten Gase, welche ich analysirt habe; in denselben ist die Kohlensäuremenge bedeutend geringer, als sie sein würde, wenn

---

[1]) Bischof, Lehrbuch der chem. u. phys. Geologie **1**, 732.
[2]) Chem. Centr. 1870, 245. 543.

Digitized by Google

aller Sauerstoff, welcher dem Stickstoffgehalte entspricht, zur Bildung von Kohlensäure verbraucht wäre.

Einer scheinbaren Ausnahme begegnen wir bei Betrachtung der Zusammensetzung von den aus den Burgker Kohlen gewonnenen Gasen; in denselben steigt der Gehalt an Kohlensäure bis auf 54,9 p.C. Richters[1]) hat ebenfalls constatirt, dass schwefelkiesreiche Kohlen im höchsten Grade das Vermögen besitzen, Sauerstoff zu absorbiren. Da diese Kohlen besonders reich an Schwefelkies sind, so liegt die Vermuthung nahe, dass bei der grösseren Energie der Oxydation, auch der Kohlenstoff zu Kohlensäure oxydirt wurde.

Diese Betrachtungen zeigen, wie wichtig es ist, zur weiteren Aufklärung des Verwitterungsprocesses der Steinkohlen die Veränderung der in ihnen eingeschlossenen Gase zu verfolgen.

Wenn mir auch bei meinen Versuchen verwitterte Kohlen im eigentlichen Sinne nicht zu Gebot standen, da der Process der Verwitterung mit Hülfe der atmosphärischen Niederschläge viel energischer verläuft, als wenn die Kohlen dem Wetterstrom ausgesetzt sind, so zeigen sich doch zwischen den von mir untersuchten frischen und alten Kohlen durchgängig Unterschiede. In allen Fällen enthielten die frischen Kohlen mehr Gas, als die alten; bei den Zwickauer Kohlen ist diese Differenz am auffallendsten. Bei den westphälischen zeigte sich ausserdem constant eine Abnahme des Gehaltes an Grubengas, während ebenso gleichmässig die Kohlensäure zugenommen hat, wenn auch nicht entsprechend dem verschwundenen Grubengas. Die Analyse der Zwickauer Kohle IV. (alt) zeigt eine Vermehrung des Gehalts von Grubengas; dieselbe ist jedoch nur relativ, da die eingeschlossene Gasmenge geringer ist, als die der Kohle III., die demselben Flötze angehört.

Regelmässige Verschiedenheiten, welche durch die geognostische Lagerung der Kohlen bedingt sind, konnten

[1]) Chem. Centr. 1870, 245. 543.

Digitized by Google

in den eingeschlossenen Gasen nicht gefunden werden. Der Gedanke liegt nahe, die Kohlen der jüngsten Flötze müssten die reichlichsten Gasmengen enthalten. Wie die obige Zusammenstellung zeigt, wird diese Vermuthung nicht bestätigt.

Dass dagegen bedeutende Verschiedenheiten in der Zusammensetzung der Gase auftreten, auch wenn diese von Kohlen eines und desselben Flötzes eingeschlossen waren, beweisen die Untersuchungen der aus den Zwickauer Kohlen II. und VI. gewonnenen Gase, die durch die Anwesenheit des Aethylwasserstoffs ausgezeichnet sind. Es ist sicherlich nicht zufällig, dass in den Gasen beider Kohlen als constanter Begleiter des Aethylwasserstoffs ein durch Schwefelsäure absorbirbarer höherer Kohlenwasserstoff auftritt. Sollte dieser, wie aus einigen Analysen hervorzugehen scheint, Butylen sein, so wird man kaum umhin können, dasselbe als Produkt der trocknen Destillation der Steinkohlen anzusehen. Dasselbe ist auch in dem Petroleum aufgefunden worden, welches vorwiegend Kohlenwasserstoffe der Reihe $C_n H_{2n+2}$, zu welcher auch der Aethylwasserstoff gehört, enthält. Wenn man für die Entstehung des Erdöls die Einwirkung einer höheren Temperatur voraussetzt, so muss man ähnliche Bedingungen annehmen, um das Auftreten von Aethylwasserstoff und Butylen zu erklären.

Ist diese Annahme richtig, so ist ferner die Vermuthung nicht zu gewagt, dass das von den Kohlen II. und VI. eingeschlossene Gas einst vorwiegend aus Aethylwasserstoff, der vielleicht mit Stickstoff gemengt war, bestanden habe. Bei Nachlassen der höheren Temperatur konnte wieder ein normaler Umsetzungsprocess stattfinden, durch welchen Grubengas gebildet wurde. Die Kohlen waren sodann Jahre lang dem Wetterstrom ausgesetzt in einer Tiefe, in welcher eine weitere Veränderungen begünstigende Temperatur herrschte. Nehmen wir an, dass diese Umwandlungen nicht bis in die innersten Hohlräume, welche Aethylwasserstoff enthielten, vordringen konnten, so wäre eine Erklärung der Analysen möglich,

Digitized by Google

welche ich von den aus der alten Lehekohle gewonnenen Gasen mitgetheilt habe. Bei diesen wurde constatirt, dass mit der Zeit eine fortwährende Abnahme des Grubengasgehaltes stattfand, während Aethylwasserstoff in geringem Maasse sich verminderte. Nach zwei Monaten war das Grubengas vollständig verschwunden. Die Kohle bot während dieser Zeit der Verwitterung eine grosse Oberfläche dar; so wurde allmählich das im Anfang noch vorhandene Grubengas entfernt, während das weniger zugängliche Aethylwasserstoffgas zum Theil erhalten blieb.

Sind diese Betrachtungen richtig, so könnte man, geleitet von der Zusammensetzung der eingeschlossenen Gase, einen Einblick in die geologische Vergangenheit mancher Kohlen gewinnen, und so würde man sich die Kenntniss von Verhältnissen verschaffen, welche uns bei der chemischen Gewichtsanalyse der Kohlen vollständig entgehen.

Möchten diese Untersuchungen einen weiteren Beweis des im Anfang aufgestellten Satzes in sich schliessen, dass die Kenntniss von der Zusammensetzung der Gase, welche bei Umwandlungsprocessen auftreten, eine wesentliche Bedingung ist, um zur Einsicht in diese Processe zu gelangen!

Schliesslich ergreife ich freudig die Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Kolbe, für die mir stets mit Rath und That bewiesene Hülfe und die anregende Theilnahme, welche er meiner Arbeit schenkte, den wärmsten Dank auszusprechen.

Nachschrift. Durch gütige Vermittelung von Sir Lyon Playfair in London und von Prof. Kolbe habe ich so eben englische Kohlen aus dem Newcastle-Durham-Distrikte zur Untersuchung auf die Natur der eingeschlossenen Gase erhalten. Ich lasse die Ergebnisse dieser weiteren Versuche in der Kürze nachfolgen.

Digitized by Google

Ueber das Corallin;[1]

von

Dr. H. Fresenius.

Im Jahre 1834 stellte Runge, bei Gelegenheit einer grösseren Arbeit über den Steinkohlentheer, aus diesem einen neuen Körper dar, welchen er Rosolsäure nannte. Er selbst sagt darüber Folgendes:[2]) „Die Rosolsäure ist ein Erzeugniss der chemischen Zerlegungsweise des Steinkohlenöls und darum um so merkwürdiger, dass sie sich wie ein wirkliches Pigment verhält. Sie giebt nämlich mit den geeigneten Beizen rothe Farben und Lacke, die an Schönheit denen aus Safflor, Cochenille und Krapp an die Seite gestellt werden können. — Die Rosolsäure ist eine harzige Masse, die sich pulvern lässt und eine schöne, orangegelbe Farbe besitzt.“ Runge hat seinen neuen Körper trotz der interessanten Eigenschaften, welche er ihm zuschreibt, nicht weiter untersucht und nicht einmal analysirt, wenigstens hat er später nie wieder etwas über diesen Gegenstand veröffentlicht.

Schon die nächsten Bearbeiter des neuen Farbstoffes wiesen nach, das Runge's Angaben zum grossen Theil unrichtig sind, namentlich dass die Rosolsäure keine beständigen Farben und Lacke liefert.

S. Tschelnitz[3]) hat 1857, wie Ang. Smith[4]) im Jahre darauf, die Bildung von Rosolsäure aus Steinkohlen-

---

[1]) Da in neuester Zeit bestimmt ausgesprochen worden ist (Alfraise, Brevets d'invention, Monit. scientif. Quesneville [3] **1**, 265 ff.), dass der von Kolbe und Schmitt entdeckte (aus Phenol mit Schwefelsäure und Oxalsäure dargestellte) Farbstoff mit Runge's Rosolsäure nicht identisch sei, so nenne ich in dieser Abhandlung den Kolbe-Schmitt'schen Farbstoff Corallin, welchen Namen er im Handel und der Industrie bereits führt.

[2]) Pogg. Ann. **31**, 70.

[3]) Wien. Akad. Ber. **23**, 269.

[4]) Chem. Gaz. 1858. S. 20.

Digitized by Google

theer bei Gegenwart von Kalk unter dem Einfluss der Wärme beobachtet. Da Smith die Bildung des Farbstoffes dem oxydirenden Einflusse der Luft zuschrieb, so erhitzte er, um rascher zum Ziele zu gelangen, rohes Phenol mit Soda und Braunstein und erhielt auch wirklich Rosolsäure. Die Eigenschaften beschreibt er ebenso wie Tschelnitz: „Die Substanz ist ein Harz von der empirischen Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_3$[1]), schmilzt in der Wärme, ist leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Die Lösungen werden durch Zusatz von Alkalien und kohlensauren Alkalien prachtvoll roth gefärbt. Die Verbindungen der Rosolsäure mit Kalk, Kali, Natron, Ammoniak etc. lösen sich in Wasser mit schön rother Farbe."

Auch H. Müller[2]) bestätigt im Allgemeinen diese Angaben, nur führten seine Analysen zu der Formel $C_{23}H_{22}O_4$.

Dusart[3]) fügte den bekannten Thatsachen die neue hinzu, dass bei der Destillation von Rosolsäure mit überschüssigem Kalk, Kali oder Natron Carbolsäure regenerirt wird, und gab als empirische Zusammensetzung $C_6H_6O_2$ an. Jourdin[4]) fand, dass sich beim Erhitzen von Phenol mit Quecksilberoxyd und Soda auf 150°, oder auch mit Quecksilberchlorid, leicht Rosolsäure bilde, seine Formel $C_{12}H_{12}O_3$ stimmt mit der von Ang. Smith überein. Schützenberger und Sengenwald[5]) stellten durch Erhitzen der Substitutionsproducte, welche sie bei der Einwirkung von Chlorjod auf Phenol erhalten hatten, ebenfalls Rosolsäure dar, dagegen kann der von F. Fol[6]) durch Oxydation von Phenol mittelst Arsensäure erhaltene, und von ihm Xanthophensäure genannte Farbstoff nicht hier-

[1]) In sämmtlichen Formeln, welche in dieser Abhandlung vorkommen, ist C = 12 gesetzt.

[2]) Chem. Soc. J. **9**, 1.

[3]) Rep. chim. appliquée **1**, 207.

[4]) Rep. chim. appliquée **3**, 217 u. 282.

[5]) Compt. rend. **54**, 197.

[6]) Rep. chim. appliquée **4**, 179.

Digitized by Google

her gerechnet werden, da seine Eigenschaften von denen der Rosolsäure vielfach abweichen.

Ein von allen vorerwähnten Darstellungsweisen, welche sämmtlich auf einer mehr oder weniger directen Oxydation von Phenol beruhen, völlig verschiedenes Verfahren zur Bereitung eines rothen Farbstoffes, des Corallins, fanden 1859 Kolbe und Schmitt[1]), als sie Versuche über die Umwandlung des Phenols in Salicylsäure anstellten.

Ihre Methode hat schon deshalb eine hervorragende Bedeutung, weil sie diejenige ist, nach welcher das Corallin gegenwärtig im Grossen dargestellt wird. Sie besteht darin, dass man eine Mischung von 1 Thl. Oxalsäure, $1^1/_2$ Thln. Phenol und 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure 5—6 Stunden lang auf 140°—150° erhitzt und die entstandene dunkle, zähflüssige Masse in viel Wasser giesst, wodurch sich das Corallin in Form eines Harzes abscheidet. Kolbe und Schmitt haben ihren Farbstoff, den sie wegen seiner grossen Aehnlichkeit mit dem von Runge entdeckten Rosolsäure nannten, eingehend untersucht und beschreiben seine Eigenschaften und Reactionen wie folgt: „Der Farbstoff ist ein sprödes Harz von der empirischen Zusammensetzung C_5H_4O. Er ist geschmack- und geruchlos, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Eisessig. Alkalien, kohlensaure Alkalien etc. lösen ihn mit schön rother Farbe in verschiedenem Grade auf, Säuren fällen ihn aus diesen Lösungen in amorphen Flocken von verschiedener, durch die Temperatur bedingter Farbe aus.

Der Körper schmilzt bei 80°C; bei stärkerem Erhitzen wird er unter Ausgabe von Phenol zerlegt und hinterlässt eine sehr grosse Menge schwer verbrennlicher Kohle. Die wässerige Lösung des Farbstoffes in Kalilauge wird durch Alaun und Zinnchlorür, Kalk- und Barytsalze nicht gefällt. Essigsaures Blei erzeugt damit einen schön rothen Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung. Durch Vermischen der alkalischen Lösung mit Ferridcyankalium wird die rothe Farbe noch viel dunkler und intensiver.

[1]) Ann. Chem. Pharm. **119**, 169.

Digitized by Google

Durch Behandlung mit Essigsäure und Eisenfeilspähnen erhält man aus dem Farbstoff eine weisse, flockige Substanz, welche sich in Alkalien löst und von Säuren wieder ausgefällt wird. Ihre alkalische Lösung färbt sich an der Luft allmählich roth; auf Zusatz von Ferridcyankalium tritt die Rothfärbung sofort ein."

Andere ebenfalls nicht auf einer Oxydation des Phenols beruhende Bildungsweisen rother Farbstoffe wurden noch angegeben von Monnet[1]): Erhitzen von Phenolsulfosäure mit Jodamyl auf 130°, ferner von Perkin und Duppa[2]): Erhitzen von Phenol mit Bromessigsäure auf 120° oder Erhitzen einer Mischung von Jod und Phenol mit Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure; Jod und Phenol allein lieferten nur ein schwarzes jodhaltiges Product, welches mit Rosolsäure durchaus keine Aehnlichkeit hat.

Körner[3]) gibt an, dass bei längerem Erhitzen von Monobromphenol mit alkoholischer Kalilauge auf 160°—180° sich rosolsaures Kali bilde. Sogar durch Erhitzen von Phenolsulfosäure mit Zink bis gegen 150° soll nach Binder ein Körper entstehen, der in den meisten Eigenschaften mit Rosolsäure übereinstimmt.[4])

Sehr schöne und umfassende Untersuchungen über unseren Gegenstand haben in neuerer Zeit Caro und Wanklyn[5]) und später Caro[6]) allein angestellt. Diese beiden Chemiker fanden, dass durch Kochen von Diazorosanilin, welches sie durch Behandeln einer sauren Rosanilinsalzlösung mit salpetrigsaurem Kali darstellten, mit Salzsäure und Wasser, unter Entwickelung grosser Mengen Stickstoff, ein Körper entsteht, der in allen wesentlichen Eigenschaften mit dem von Kolbe und Schmitt dargestellten Farbstoffe übereinstimmt, und den sie deshalb als

[1]) Bull. Mulhouse 1861. S. 464.
[2]) Chem. News 1861. S. 351.
[3]) Ann. Chem. Pharm. **137**, 203.
[4]) Kekulé, Lehrbuch d. organ. Chemie **3**, 20.
[5]) Lond. R. Soc. Proc. **15**, 210.
[6]) Phil. Mag. **32**.

Digitized by Google

Corallin ansprachen. Nur das Dunklerwerden der alkalischen Lösung auf Zusatz von Ferridcyankalium beobachteten Caro und Wanklyn bei ihrem Körper nicht, sie erklären dies daraus, dass Kolbe-Schmitt's Farbstoff neben Corallin auch noch Leukocorallin (das aus Corallin durch Behandlung mit Essigsäure und Eisenfeilspähnen entstehende weisse Reductionsproduct) enthalte, welches durch Ferridcyankalium zu Corallin oxydirt werde.

Die beschriebene interessante Entstehungsweise des Farbstoffes veranlasste Caro und Wanklyn den ersten Versuch zu machen, eine rationelle Formel für denselben aufzustellen, nämlich:

$$C_2\begin{cases}OC_6H_5\\OC_6H_5\\OC_6H_5\\H\\H\\OH\end{cases}$$

Er wäre danach als ein Aethylwasserstoff anzusehen, in welchem drei Wasserstoffatome durch die Gruppe OC_6H_5 und 1 Wasserstoffatom durch die Gruppe OH ersetzt sind; die Entstehung aus dem Rosanilin liesse sich durch die folgende Gleichung darstellen:

$$C_2\begin{cases}NC_6H_5H\\NC_6H_5H\\NC_6H_5H\\H\end{cases} + \begin{matrix}HNO_2\\HNO_2\\HNO_2\end{matrix} = C_2\begin{cases}N_2C_6H_3\\N_2C_6H_3\\N_2C_6H_3\\H\end{cases} + 6\,H_2O.$$

$$C_2\begin{cases}N_2C_6H_3\\N_2C_6H_3\\N_2C_6H_3\\H\end{cases} + 4\,H_2O = C_2\begin{cases}OC_6H_5\\OC_6H_5\\OC_6H_5\\H\\H\\OH\end{cases} + 3\,N_2.$$

Leider haben Caro und Wanklyn ihre Formel nicht durch Analysen erhärtet, sondern nur einen einzigen quantitativen Versuch zur Unterstützung ihrer theoretischen Ausführung mitgetheilt. Es ist der folgende:

„Eine gewogene Menge Rosanilin wurde mit salpetrigsaurem Kali behandelt bis die Reaction beendigt war und

Digitized by Google

die zur Ueberführung des Rosanilins in die Azoverbindung verbrauchte Menge salpetrigsauren Kali's bestimmt. Ein Molekül Rosanilin verbrauchte 3 Moleküle salpetriger Säure. Das beim Kochen der Azoverbindung mit Salzsäure und Wasser entweichende Stickgas wurde gemessen. Das Resultat war, dass ein Molekül Rosanilin nach der Ueberführung in die Azoverbindung sechs Atome Stickgas lieferte."

Dieser Versuch beweist für die Formel des erhaltenen Productes eigentlich sehr wenig, man kann, auf die von ihm gelieferten Thatsachen gestützt, gerade so gut andere Gleichungen für den Verlauf der Reaction aufstellen z. B.

$$C_2\begin{cases}NC_6H_5H\\NC_6H_5H\\NC_6H_5H\\H\end{cases} + 3\,HNO_2 = C_2\begin{cases}N_2C_6H_3\\N_2C_6H_3\\N_2C_6H_3\\H\end{cases} + 6\,H_2O.$$

$$C_2\begin{cases}N_2C_6H_3\\N_2C_6H_3\\N_2C_6H_3\\H\end{cases} + 3\,H_2O = C_2\begin{cases}OC_6H_5\\OC_6H_5\\OC_6H_5\\H\end{cases} + 3\,N_2.$$

Der von Caro und Wanklyn angegebenen Formel ist somit nur eine sehr untergeordnete Bedeutung beizumessen.

Viel wichtiger sind die Thatsachen, welche Caro später bei seinen allein fortgesetzten Versuchen ermittelt hat. Da — soviel stand nach der Entstehungsweise des Corallins aus dem Rosanilin fest — eine nahe Beziehung zwischen beiden Körpern stattfindet, und da bekanntlich Rosanilin weder aus reinem Anilin noch aus reinem Toluidin durch Oxydation erhalten werden kann, sondern nur aus einem Gemenge beider, so lag es nahe, anzunehmen, auch das Corallin entstehe durch Oxydation eines Gemenges von Phenol und Cresol, nicht aber aus nur einem der beiden Körper. Der Beantwortung dieser Frage wandte sich Caro zunächst zu und fand seine Vermuthung bestätigt. Das Kolbe-Schmitt'sche Verfahren dagegen, Behandlung mit Oxalsäure und Schwefelsäure, lieferte ihm bei ganz reinem Phenol eine gute Ausbeute

Digitized by Google

an Corallin, bei reinem Cresol dagegen nur eine bedeutende Gasentwickelung, aber nicht eine Spur des Farbstoffes.

Die letzten Veröffentlichungen endlich über unseren Gegenstand rühren von R. S. Dale und C. Schorlemmer[1]) her. Diese beiden Chemiker haben aus dem im Handel vorkommenden Aurin[2]) den Farbstoff in krystallisirtem Zustande dargestellt und die Eigenschaften sowie verschiedene Reactionen des krystallisirten Körpers beschrieben; aus ihren Analysen berechnen sie die Formel $C_{20}H_{14}O_3$.[3]) Veranlasst durch die Publication von Dale und Schorlemmer habe auch ich vor einiger Zeit im Journal für praktische Chemie, Jahrgang 1871 S. 477, eine vorläufige Mittheilung über die von mir erhaltenen Resultate gegeben.

Obgleich, wie man aus vorstehendem kurzem Ueberblick über die Geschichte der Rosolsäure und des Corallins ersieht, schon viel über diese Farbstoffe gearbeitet worden ist, so ist doch ihre Constitution noch ganz unbekannt, sogar die empirische Zusammensetzung nicht einmal festgestellt, und die von mancher Seite ausgesprochenen Zweifel, ob wohl alle die verschiedenen, nach so differenten Methoden dargestellten Körper, denen man, weil sie in ihrer äusseren harzartigen Form sich gleichen und sich in Alkalien mit rother Farbe lösen, lange Zeit den gemeinschaftlichen Namen Rosolsäure beigelegt hat, wirklich identisch seien, erscheinen wohl begründet, besonders wenn man die von den verschiedenen Chemikern für ihre Farbstoffe aufgestellten Formeln ansieht.

$C_{12}H_{12}O_3$ (A. Smith und Jourdin).
$C_{23}H_{22}O_4$ (H. Müller).
$C_6H_6O_2$ (Dusart).
$C_{10}H_8O_2$ (Kolbe und Schmitt).
$C_{20}H_{16}O_3$ (Caro und Wanklyn).
$C_{20}H_{14}O_3$ (Dale und Schorlemmer).

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 4, 574. 971. — Proceedings Lit. and Phil. Soc. 9, 12.

[2]) Aurin ist der in England übliche Name für das Corallin des Handels.

[3]) Ber. Berl. chem. Ges. 4, 971.

Digitized by Google

Die ersten fünf Formeln sind Ergebnisse von Analysen, zu denen nicht krystallisirte Substanz, von deren Reinheit man also keinen Beweis hatte, gedient hat[1]), es erschien deshalb von Interesse, die über Corallin und Rosolsäure vorliegenden, sich vielfach widersprechenden Angaben einer Revision zu unterwerfen, zu versuchen, ob sich die Farbstoffe in krystallisirtem, also reinem Zustande erhalten lassen, und mit den reinen Substanzen dann Analysen und Versuche zur Aufklärung der Constitution anzustellen, namentlich aber zu prüfen, ob die nach verschiedenen Methoden erhaltenen Farbstoffe identisch sind oder nicht.

Zu diesem Zwecke führte ich zunächst vielfache Versuche aus über die Darstellung von Farbstoffen aus Phenol und ähnlichen Körpern nach der Kolbe-Schmitt'schen und nach anderen Methoden, sowie aus Rosanilin nach dem Caro-Wanklyn'schen Verfahren; dann beschäftigte ich mich damit, ein gutes Reinigungsverfahren zu ermitteln, um die erhaltenen Körper wo möglich krystallisirt zu bekommen, und endlich, nachdem mir dies gelungen, suchte ich die Frage über die Identität oder Nichtidentität der verschiedenen „Rosolsäure" genannten Körper zu entscheiden.

Versuche über die Darstellung rother Farbstoffe aus Phenol, Anisol und Phenetol.

Kolbe und Schmitt hatten zu ihren Versuchen ziemlich unreines, nicht krystallisirtes Phenol, sog. Carbolsäure, verwandt; seitdem hat man gelernt, Phenol im Grossen krystallisirt und ganz farblos darzustellen, ich bediente mich daher zu meinen Versuchen nur dieses reinen Materials.

Zunächst handelte es sich darum, die günstigsten Bedingungen für die Bildung des Farbstoffes aus Phenol,

[1]) Als ich meine Arbeit begann, hatten Dale und Schorlemmer noch nichts über diesen Gegenstand publicirt.

Digitized by Google

Schwefelsäure und Oxalsäure zu ermitteln, dann wurden auch Versuche darüber angestellt, ob sich der Farbstoff aus Phenol auf andere Weise erhalten lasse, einestheils, um den Vorgang bei seiner Bildung nach dem Kolbe-Schmitt'schen Verfahren aufzuklären, anderentheils auch im Hinblick auf die fabrikmässige Darstellung, und zwar richtete ich in Bezug auf die zweite Frage mein Augenmerk hauptsächlich darauf, ob sich nicht die theuere Oxalsäure durch andere Agentien ersetzen lasse.

Ich übergehe die zahlreichen quantitativen Versuche, welche angestellt wurden, um zu ermitteln welche Verhältnisse von Phenol, Oxalsäure und Schwefelsäure die grösste Ausbeute an Farbstoff liefern, und theile nur das Resultat derselben mit, welches die schon von Kolbe und Schmitt angegebenen Mengenverhältnisse bestätigt:

1 Gewichtstheil krystallisirter Oxalsäure,
$1^1/_2$ Gewichtstheile krystallisirten farblosen Phenols und
2 Gewichtstheile englischer Schwefelsäure

lieferten (5—6 Stunden lang mit aufsteigendem Kühler im Oelbade auf 140°—150°C erhitzt) die höchste Ausbeute.

Die vielfachen Darstellungen, welche genau nach diesen Verhältnissen vorgenommen wurden, lieferten sehr übereinstimmend Mengen des Farbstoffes, welche stets 16—17 p.C. von dem angewandten Gewicht Phenol entsprachen, so gaben beispielsweise 5000 Grm. Phenol, wie angegeben behandelt, eine Ausbeute von 841 Grm. des Farbstoffes = 16,82 p.C. von der angewandten Phenolmenge.

Zwei Versuche jedoch, welche mir mehr theoretisches Interesse zu verdienen scheinen, will ich hier nicht unerwähnt lassen.

Es sind zwei Monophenolsulfosäuren bekannt, die Meta- und die Paraphenolsulfosäure. Die Metasäure entsteht beim Behandeln von C_6H_5OH mit SO_4H_2 in der Kälte, die Parasäure bei Einwirkung in der Wärme. Um daher zu erfahren, ob eine dieser Säuren für die Bildung des Corallins besonders günstig, oder ob es gleichgültig sei, welche davon mit Oxalsäure in Reaction trete, wurden:

Digitized by Google

a. 250 Grm. Phenol mit 333 Grm. englischer Schwefelsäure in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz gemischt

b. 250 Grm. Phenol mit 333 Grm. englischer Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur gemischt, dann, nach einigem Stehen, die Mischungen mit je 167 Grm. Oxalsäure behandelt:

a. lieferte 41 Grm. rohes Corallin = 16,4% des angewandten Phenols

b. lieferte 40 Grm. rohes Corallin = 16,0% des angewandten Phenols.

Es ist demnach von keiner Bedeutung für die Darstellung des Farbstoffes, ob man die Meta- oder die Parasäure anwendet.

Sucht man sich eine theoretische Vorstellung von dem Vorgange bei der Bildung des Farbstoffes nach dem Kolbe-Schmitt'schen Process zu machen, so stösst man zunächst auf die Frage: Ist es das nascirende Kohlenoxyd, welches wirkt, oder die nascirende Kohlensäure, oder müssen beide Oxydationsstufen des Kohlenstoffs gleichzeitig in nascirendem Zustande vorhanden sein, um die Bildung des Farbstoffes zu ermöglichen?

Zur Lösung dieser Frage fing ich zunächst die Gase auf, welche bei der Darstellung des Corallins nach dem Kolbe-Schmitt'schen Verfahren sich in reichlicher Menge entwickeln, und fand, dass bei weitem der grösste Theil derselben von Kalilauge absorbirt wurde, woraus zu schliessen war, dass die nascirende Kohlensäure bei der Bildung des Farbstoffes nicht mitwirke. Und in der That bestätigte sich dies vollständig durch mehrere Versuche, denn weder als ich in auf 140°—150° erwärmte Phenolsulfosäure einen starken Strom getrockneter Kohlensäure einleitete, noch auch, als ich in auf 140°—150° erwärmter Phenolsulfosäure aus Schwefelsäure und fein gepulvertem kohlensaurem Kalk (sobald die Kohlensäureentwickelung aufhörte, wurde stets neuer kohlensaurer Kalk zugefügt) nascirende Kohlensäure entwickelte, konnte ich irgend greifbare Quantitäten eines Farbstoffes erhalten.

Digitized by Google

Ich muss erwähnen, dass sich allerdings in beiden Fällen die Flüssigkeit schwach röthete, allein auch bei noch so lange fortgesetzter Einwirkung nahm, weder im einen noch im anderen Falle, die Rothfärbung erheblich zu. (Bekanntlich färbt sich Phenolsulfosäure, ja schon Phenol, beim Stehen unter dem Einfluss des Lichtes allmählich roth und die bei den eben beschriebenen Versuchen beobachtete Röthung war durchaus nicht intensiver als die beim Stehen eintretende.)

Es blieb also kein Zweifel, das wirksame Agens musste das nascirende Kohlenoxyd sein, wohl in Verbindung mit dem Wasser entziehenden Einfluss der Schwefelsäure.

Von dieser Ansicht ausgehend stellte ich die folgenden Versuche an, welche die gemachte Voraussetzung auch vollkommen bestätigen.

a. 2 Gewichtstheile englischer Schwefelsäure und $1^1/_2$ Gewichtstheile reinen Phenols wurden mit aufsteigendem Kühler im Paraffinbade auf 140°—150° erwärmt, während aus einer Trichterröhre mit Glashahn, welche bis beinahe auf den Boden des Digestions-Gefässes reichte, Ameisensäure in die Mischung eintrat. Schon die ersten Tropfen Ameisensäure färbten die Flüssigkeit intensiv roth, bei grösserem Zusatz fand eine lebhafte Einwirkung statt, die Rothfärbung nahm rasch an Intensität zu, während allerdings ein Theil des Kohlenoxyds entwich, und nach zehnstündiger Dauer des Versuchs war die Mischung, gerade wie bei der Behandlung von Phenolsulfosäure mit Oxalsäure, ganz dunkel, undurchsichtig und sehr zähflüssig geworden. Beim Eintragen in heisses Wasser schied sich der Farbstoff in Form eines Harzkuchens und begabt mit den Eigenschaften des Kolbe-Schmitt'schen Farbstoffes aus.

b. Phenolsulfosäure wurde mit Milchsäure in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler digerirt, in der Kälte fand keine Einwirkung statt, wohl aber beim Erhitzen bis auf 110°—120°, die Masse färbte sich sogleich dunkel (nicht erst roth) und wurde sehr bald ganz dunkelbraun und dickflüssig; beim Eintragen in heisses Wasser bildete

Digitized by Google

sich eine schwarzgrüne Lösung und es schied sich ein schwarzes Harz ab, welches sich zwar auch in Alkalien mit rother oder rothbrauner Farbe (in Ammon mit rother, in Kalilauge und Natronlauge mit rothbrauner) löst, sich aber sonst in mancher Hinsicht von dem Kolbe-Schmitt'schen Farbstoff unterscheidet. Da ich voraussetzte, dass die Reaction zu weit gegangen und deshalb der grösste Theil des Farbstoffes wieder zerstört worden sei, wiederholte ich den Versuch noch mehrmals, es wollte mir aber nicht gelingen, bessere Resultate zu erlangen; unter 110° findet keine Einwirkung statt und bei 110° verlief die Reaction jedesmal wie angegeben.

c. Phenolsulfosäure wurde mit entwässertem Blutlaugensalz in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler erhitzt, bei 150°—160° fand lebhafte Einwirkung statt, das Produkt wurde in Wasser eingetragen. Es schied sich eine nicht sehr erhebliche Menge einer harzartigen Masse mit den Eigenschaften des Kolbe-Schmitt'schen Farbstoffes aus.

Wie aus Obigem erhellt, ist im Laufe der Zeit eine ganze Reihe von Methoden veröffentlicht worden, aus Phenol rothe Farbstoffe zu erzeugen. Es erschien von Interesse, die hauptsächlichsten derselben einer Prüfung zu unterwerfen, theils weil die vorhandenen Angaben älteren Datums und grossentheils fragmentarischer Natur sind, theils um zu erfahren, ob nicht eine der anderen Methoden eine bessere Ausbeute an Farbstoff liefere, als die Kolbe-Schmitt'sche. Die in dieser Richtung angestellten Versuche führten zu dem Resultate, dass nur durch langes Digeriren von Phenol mit Kalkmilch an einem warmen Orte eine Ausbeute erzielt wird, die der beim Kolbe-Schmitt'schen Verfahren erhaltenen nahe kommt. Bezüglich der übrigen Methoden kann ich Caro's Angaben (l. c.) bestätigen. Zwei Darstellungsweisen hat Caro bei seinen Versuchen unberücksichtigt gelassen und ich theile deshalb meine Beobachtungen darüber mit:

Digitized by Google

1) Erhitzen von Phenolsulfosäure in zugeschmolzener Röhre auf 150°. Nach längerem Erhitzen färbte sich die Flüssigkeit stets dunkler und es bildeten sich auch Spuren von Farbstoff, denn beim Uebersättigen mit Ammoniak wurde eine rothe Lösung erhalten.

2) Erhitzen von Phenolsulfosäure mit Zink in zugeschmolzenem Rohre auf 140°—150°. Die Resultate waren analog denen des vorigen Versuches, es konnten jedoch auch auf diese Weise irgend erhebliche Quantitäten des Farbstoffes nicht erhalten werden.

Um meine Untersuchungen über die Bildung des Farbstoffes zu vervollständigen, studirte ich schliesslich noch die Einwirkung von Oxalsäure und Schwefelsäure auf Anisol ($C_6H_5OCH_3$) und Phenetol ($C_6H_5OC_2H_5$).

Diese beiden Körper stellte ich mir durch Einwirkung von Jodmethyl, respective Jodäthyl, auf Phenolkali dar und fand dabei, dass eine Erhitzung im zugeschmolzenen Rohre, wie sie bisher vorgeschrieben wurde, durchaus nicht nöthig ist, sondern dass man sehr gute Resultate erhält, wenn man die genannten Körper in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler bei Gegenwart von 50procentigem Alkohol in der Wärme auf einander einwirken lässt.

Beim Behandeln beider Körper mit Oxalsäure und Schwefelsäure wurden unter ganz denselben Bedingungen wie beim Phenol ebenfalls rothe Farbstoffe erhalten, welche die Eigenschaften des aus Phenol erhaltenen besassen. Der aus Phenetol erhaltene Körper wurde analysirt und gab Zahlen, welche mit den vom Corallin (in gleichem Zustande der Reinheit und unter denselben Bedingungen analysirt) gelieferten sehr gut übereinstimmten. Beide Substanzen waren durch mehrmaliges Fällen mit Säuren aus ammoniakalischer Lösung gereinigt, dann getrocknet und bis zum Schmelzen im Luftbade (auf 156°) erhitzt worden, die geschmolzene Masse wurde im Platinschiffchen unter Anwendung eines Stromes von getrocknetem Sauerstoffgas verbrannt.

Digitized by Google

1) **Corallin.**

I. 0,1970 Grm. Substanz lieferten 0,5114 Grm. CO_2 entsprechend 0,1395 Grm. C = 70,79 p.C. und 0,0845 Grm. H_2O entspr. 0,0094 Grm. H = 4,76 p.C.

II. 0,2725 Grm. Substanz lieferten 0,7089 Grm. CO_2 entspr. 0,1934 Grm. C = 70,94 p.C. und 0,1154 Grm. H_2O entspr. 0,0128 Grm. H = 4,70 p.C.

2) **Phenetolfarbstoff.**

III. 0,1953 Grm. Substanz lieferten 0,5075 Grm. CO_2 entspr. 0,1384 Grm. C = 70,87 p.C. und 0,0857 Grm. H_2O entspr. 0,0095 Grm. H = 4,87 p.C.

	I.	II.	III.
C	70,79	70,94	70,87
H	4,76	4,70	4,87
O	24,45	24,36	24,26
	100,00	100,00	100,00

Ich berechne absichtlich aus diesen Zahlen keine Formel, weil sie nicht mit krystallisirter Substanz erhalten sind.

Darstellung des rothen Farbstoffes aus Rosanilin nach Caro's Methode.

Löst man Rosanilin oder Fuchsin (essigsaures oder salzsaures Rosanilin) in Wasser und so viel Salzsäure, dass das drei Moleküle HCl enthaltende Rosanilinsalz entsteht, und fügt man dieser Lösung so lange fein gepulvertes salpetrigsaures Kali hinzu, bis der Geruch nach salpetriger Säure auch nach dem Umschütteln nicht mehr verschwindet, so ist das Rosanilin in eine Azoverbindung übergeführt, die sich beim Kochen mit mehr Wasser und Salzsäure in einen rothen Farbstoff, welcher sich flockig ausscheidet und zu einem cantharidenartig grün goldglänzenden Harze zusammenschmilzt, und in Stickstoff, der sich reichlich entbindet, spaltet.

Interessant wäre es gewesen, die entstehende Azoverbindung des Rosanilins zu isoliren, aber dies wollte mir auf keine Weise gelingen. Auch als ich mit einer concentrirten Lösung von Kaliumbichromat versetzte (wie

Digitized by Google

Caro für Azoverbindungen vorgeschlagen hat), erhielt ich zwar einen krystallinischen Niederschlag, der höchst explosive Eigenschaften zeigte, sich dem Beobachter aber so zu sagen unter den Händen zersetzt.

Nachdem ich vermittelst der so eben beschriebenen Methoden die verschiedenen Farbstoffe dargestellt hatte, machte ich mir zur Aufgabe, ein Verfahren aufzufinden, diese Körper in einen reinen, wo möglich krystallisirten Zustand überzuführen. Meine Absicht war es, dann ihre Zusammensetzung festzustellen und sie überhaupt einer genaueren Vergleichung zu unterwerfen. Leider musste ich auf dies Vorhaben in seinem ganzen Umfange verzichten, da diese Farbstoffe nur auf sehr mühsame Weise zu reinigen sind, und man schliesslich nur äusserst wenig krystallisirte Substanz erhält. Von der Mehrzahl der Farbstoffe reichte die Menge des Materials, welche ich besass, nicht aus, um dem Reinigungsverfahren mit Aussicht auf Erfolg unterworfen zu werden, ich beschränkte mich daher darauf, die beiden wichtigsten dieser vielen Farbstoffe, den Kolbe-Schmitt'schen und den Caro-Wanklyn'schen, in krystallisirtem Zustande darzustellen und zu vergleichen. Bevor ich jedoch die Resultate dieser vergleichenden Untersuchung mittheile, will ich kurz angeben, auf welche Weise ich die Körper in krystallisirtem Zustande erhalten habe.

Die Versuche über die Reinigung wurden mit dem Kolbe-Schmitt'schen Farbstoffe, den ich mir genau nach dem oben angegebenen Verfahren selbst bereitet hatte, angestellt, weil mir von diesem die grössten Quantitäten zu Gebote standen.

Die durch 5—6stündiges Erhitzen von Phenol mit Oxalsäure und Schwefelsäure erhaltene Masse wird in heisses Wasser gegossen, es scheidet sich dann sofort ein prächtig cantharidenartig grün glänzendes Harz ab, während die Flüssigkeit sich gelbroth färbt. Man kocht unter Erneuerung des verdampfenden Wassers, bis der

Digitized by Google

Geruch nach Phenol völlig verschwunden ist und lässt erkalten; es scheidet sich dabei noch eine ziemlich erhebliche Menge des Corallins in prächtig orangerothen Flocken aus. Die ganze Masse wird nun durch Filtriren mit der Bunsen'schen Luftpumpe von der Flüssigkeit befreit und mit kaltem Wasser gewaschen, bis zum Verschwinden der sauren Reaction. Der so erhaltene rohe Farbstoff wird mit überschüssiger Magnesia usta zusammengerieben, die Masse wiederholt mit Wasser ausgekocht (bis keine intensiv rothe Lösung mehr entsteht), filtrirt, und das Filtrat mit gepulvertem reinem Salmiak versetzt. Unter gelinder Ammoniakentwickelung scheidet sich ein prachtvoll carminrother Niederschlag aus, der wechselnde Mengen von Magnesia enthält. Er wird auf einem Filter gesammelt, vermittelst der Bunsen'schen Wasserluftpumpe von der Flüssigkeit befreit und mit geringen Mengen einer concentrirten Lösung von Salmiak in Wasser gewaschen. Nach mehrmaliger (mindestens dreimaliger) Wiederholung dieses Verfahrens erhält man den Magnesianiederschlag rein. Als Kriterium für die Reinheit diente die Reaction mit Ferridcyankalium (eine alkalische Lösung des rohen Corrallins färbt sich auf Zusatz von Ferridcyankalium dunkler, während bei dem reinen Präparat eine dunklere Färbung nicht eintritt.)

Zersetzt man die so erhaltene reine Magnesiaverbindung mit Salzsäure, so nimmt das sich ausscheidende Corallin bereits eine, wenn auch undeutliche Krystallform an. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig erhält man es in schön ausgebildeten Krystallen.

Verwendet man zur Darstellung des Caro-Wanklyn'schen Farbstoffes ganz reines Rosanilin oder Fuchsin, so scheidet sich ein geringer Theil des entstehenden Productes beim Abkühlen der Flüssigkeit, welche man zur Zersetzung der Azoverbindung gekocht hat, in gut ausgebildeten Krystallen aus, welche denen des aus Alkohol krystallisirten Corallins ähnlich sehen. Diese Krystalle sonderte

Digitized by Google

ich mechanisch von der grossen Masse des harzförmig ausgeschiedenen Farbstoffes und verwandte sie zur Analyse und Bestimmung des Schmelzpunktes.

Der Kolbe-Schmitt'sche Farbstoff krystallisirt in reinem Zustande aus Alkohol in langen, fadenförmigen, in einander verfilzten, scharlachrothen Nadeln von grossem Glanze. Ich habe bis jetzt zur Messung geeignete Krystalle aus Alkohol nicht erhalten. Aus Eisessig dagegen krystallisirt er in prächtigen, roth durchscheinenden, dunkelgrün reflectirenden Prismen. Herr Dr. P. Groth in Berlin hatte die Güte diese Krystalle zu messen und theilt mir darüber Folgendes mit:

„Krystallsystem rhombisch, Combinationen des Prismas $p = \infty P$, eines zweiten Prismas, nicht näher zu bestimmen, der Abstumpfung $b = \infty \breve{P} \infty$ und bei einigen am Ende das Doma $q = \breve{P} \infty$.

Die nur approximativ bestimmten Winkel sind:

	beobachtet	berechnet
p : p =	123° 3′	123° 10′
p : b =	*118° 25′	
q : q =	141° 5′	141° 2′
q : b =	*109° 29′	

Daraus folgt das Axenverhältniss:

$$a : b : c = 0{,}541 : 1 : 0{,}354$$

(wo c die Verticalaxe)

Spaltbar deutlich nach oP."

Der Schmelzpunkt sowohl der aus Alkohol, als auch der aus Eisessig krystallisirten Substanz liegt bei 156° C. (Mit der pulverisirten Substanz im Capillarröhrchen bestimmt.)

Die aus beiden Lösungsmitteln erhaltenen Krystalle sind elektrisch höchst erregbar.

Da den aus Eisessig erhaltenen Krystallen stets Essigsäure hartnäckig anhaftet, so habe ich nur die aus Alkohol krystallisirte Substanz analysirt; die Resultate waren:

Digitized by Google

I. 0,1847 Grm. Substanz (im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet) lieferten 0,4670 Grm. CO_2 entspr. 0,1274 Grm. C = 68,96 p.C. und 0,0887 Grm. H_2O entspr. 0,0099 Grm. H = 5,34 p.C.

II. 0,3232 Grm. derselben Substanz lieferten 0,8200 Grm. CO_2 entspr. 0,2236 Grm. C = 69,19 p.C. und 0,1575 Grm. H_2O entspr. 0,0175 Grm. H = 5,41 p.C.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $C_{40}H_{38}O_{11}$

		berechnet	gefunden	
			I.	II.
C_{40}	= 480	= 69,18 p.C.	68,96	69,19
H_{38}	= 38	5,47	5,34	5,41
O_{11}	= 176	25,35	25,70	25,40
	694	100,00	100,00	100,00.

Diese Formel lässt sich mit der von Dale und Schorlemmer gegebenen $C_{20}H_{14}O_3$ in eine gewisse Uebereinstimmung bringen, es ist nämlich:

$$2\,(C_{20}H_{14}O_3) + 5\,H_2O = C_{40}H_{38}O_{11}.$$

In ihrer letzten Veröffentlichung[1]) haben die Herren Dale und Schorlemmer auf diese Beziehung der beiden Formeln aufmerksam gemacht und sie dadurch zu erklären gesucht, dass sie annehmen, die von mir analysirte Substanz habe noch Krystallwasser enthalten, während die von ihnen analysirte (bei 200° getrocknete) keins mehr enthalten habe. Bevor nicht die nöthigen Krystallwasserbestimmungen, die gegenwärtig noch fehlen, gemacht sind, muss diese Ansicht der Herren Dale und Schorlemmer als eine Hypothese angesehen werden, die allerdings die Bildung des Farbstoffes auf eine wunderbar einfache Reaction zurückführen würde, welche Dale und Schorlemmer durch die Gleichung

$$3\,(C_6H_6O) + C_2O_2 = C_{20}H_{14}O_3 + 2\,H_2O$$

interpretiren.

Ich muss hier jedoch auf einen Punkt hinweisen, in welchem sich der von Dale und Schorlemmer untersuchte Farbstoff sehr wesentlich von dem von mir untersuchten unterscheidet; die beiden genannten Chemiker geben nämlich an, dass ihre Substanz bis auf 200° erhitzt

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 4, 971.

Digitized by Google

werden kann, ohne zu schmelzen, während meine, wie angegeben, bei 156° schmilzt.

Diese Verschiedenheit erweckt Zweifel, ob Dale und Schorlemmer dieselbe Substanz in Händen gehabt haben, wie ich, besonders da sie ihre krystallisirte Substanz auf einem anderen Wege gewonnen haben als ich, und zwar aus einem Handelsproducte. Da die genannten Chemiker sowohl, als auch ich, die Studien über diesen Gegenstand fortsetzen wollen, so ist zu hoffen, dass sich diese Frage in nicht zu langer Frist erledigen werde.

Nach dieser nöthigen Abschweifung kehre ich zur Beschreibung der Eigenschaften des Kolbe-Schmitt'schen Farbstoffes zurück.

Derselbe löst sich in kaltem Wasser nur wenig, mehr in heissem, mit gelber Farbe; fügt man aber ein Alkali, Ammoniak oder eine alkalische Erde in freiem Zustande oder an Kohlensäure gebunden hinzu, so nimmt die Lösung eine prachtvoll purpurrothe Farbe an und ist im Stande, noch grössere Mengen des Farbstoffes aufzulösen. Alkalische Lösungen des nicht gereinigten Farbstoffes werden durch Zusatz von Ferridcyankaliumlösung dunkler gefärbt. Caro und Wanklyn schreiben dies auf Rechnung beigemengten Leukocorallins, welches durch genanntes Agens in Corallin übergeführt werde. Ich muss hierzu bemerken, dass mir diese Schlussfolgerung nicht nothwendig zu sein scheint, da auch Phenol in alkalischer Lösung durch Zusatz von Ferridcyankalium dunkel gefärbt wird, wovon ich mich durch besondere Versuche überzeugt habe[1]), es könnte also diese dunklere Färbung eben so gut von noch beigemengtem Phenol herrühren.

In Alkohol, besonders in siedendem, wie auch in Aether und Essigsäure (Eisessig) löst sich der Körper leicht mit gelbbrauner bis dunkelrothbrauner Farbe, je nach der Concentration der Lösung; auch in Phenol ist

[1]) Eine Lösung von Phenol in Ammoniak wird durch Ferridcyankalium nur dunkler gefärbt, während bei Anwendung von Natron- oder Kalilauge ein dunkelbrauner Niederschlag entsteht, dessen weitere Untersuchung ich mir vorbehalten möchte.

Digitized by Google

er ziemlich löslich und zwar mit rother bis rothbrauner Farbe, Chloroform und Benzol lösen nur siedend geringe Quantitäten des Farbstoffes, in Schwefelkohlenstoff ist er ganz unlöslich.

Ich würde nur Bekanntes wiederholen, wollte ich hier eine ausführliche Schilderung der Eigenschaften des Kolbe-Schmitt'schen Farbstoffes geben und beschränke mich daher auf die eben mitgetheilten, von mir neu ermittelten Thatsachen. Einige weichen von den Angaben von Kolbe und Schmitt ab, namentlich der Schmelzpunkt, für den ich 156° C. fand und den Kolbe und Schmitt zu 80° C angeben. Ich glaube diese Differenz dem Umstande zuschreiben zu müssen, dass Kolbe und Schmitt's Originalfarbstoff noch bedeutende Mengen Phenol beigemengt enthielt, aus welchem Umstande sich auch erklärt, dass die genannten Forscher bei der Analyse einen bedeutend höheren Procentgehalt für Kohlenstoff fanden, als ich. Im Uebrigen kann ich die von Kolbe und Schmitt gemachten Angaben (l. c.) vollständig bestätigen.

Der Caro-Wanklyn'sche Farbstoff sieht, besonders krystallisirt, dem Kolbe-Schmitt'schen sehr ähnlich. Bis jetzt habe ich leider noch keine zur Messung geeigneten Krystalle desselben erhalten.

Der Schmelzpunkt der krystallisirten Substanz liegt bei 158° C. (im Capillarröhrchen bestimmt). Die krystallisirte Substanz wurde analysirt:

I. 0,0974 Grm. Substanz (über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet) lieferten 0,2215 Grm. CO_2 entspr. 0,0604 Grm. C = 62,02 p.C. und 0,0490 Grm. H_2O entspr. 0,0054 H = 5,59 p.C.

II. 0,2905 Grm. derselben Substanz lieferten 0,6633 Grm. CO_2 entspr. 0,1809 Grm. C = 62,27 p.C. und 0,1459 Grm. H_2O entspr. 0,0162 Grm. H = 5,58 p.C.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $C_{26}H_{28}O_{10}$

		berechnet	gefunden	
			I.	II.
C_{26}	= 312 =	62,40 p.C.	62,02	62,27
H_{28}	= 28 =	5,60	5,59	5,58
O_{10}	= 160 =	32,00	32,39	32,15
	500	100,00	100,00	100,00.

Digitized by Google

Wie man sieht, ist die Zusammensetzung des Caro-Wanklyn'schen Farbstoffes von der des Kolbe-Schmitt'schen ganz verschieden, die beiden Körper sind somit nicht identisch. Das Verhalten beider Substanzen gegen Lösungsmittel ist allerdings analog, wie sie auch viele sonstige Aehnlichkeiten im äusseren Ansehen und in manchen Reactionen haben; nur durch diese „Aehnlichkeiten" ist es zu erklären, dass man die beiden Farbstoffe so lange für identisch angesehen hat.

Als einen bemerkenswerthen Unterschied zwischen beiden Körpern will ich noch hervorheben, dass der aus Rosanilin erzeugte Farbstoff in alkoholischer Lösung durch Zusatz einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron nicht entfärbt wird, während dies bei dem aus Phenol erzeugten der Fall ist.

Endlich komme ich zu der Frage über die Constitution[1]) der Farbstoffe. Leider haben die vielen Versuche, welche ich in der Absicht angestellt habe, die Natur dieser Körper zu erforschen, bis jetzt noch nicht zum gewünschten Ziele geführt, und da ich also in dieser Beziehung nicht

---

[1]) Ich mag nicht unterlassen, an dieser Stelle über die chemische Constitution des Corallins eine Hypothese auszusprechen, die sich wenigstens durch Einfachheit empfiehlt. Bringt man nämlich die von Dr. Fresenius gefundene procentische Zusammensetzung des reinen krystallisirten Corallins mit der Wahrnehmung in Verbindung, dass, wie es scheint, zur dessen Entstehung aus Phenol nascirendes Kohlenoxyd nothwendige Bedingung ist, so gewinnt dadurch die Vermuthung einigen Halt, das Corallin möge formylirtes Phenol, d. h. Phenol sein, in welchem ein Atom Formyl HCO die Stelle von ein Atom Wasserstoff des Phenols einnimmt. Die Bildung des Formyls würde durch directe Vereinigung dieses einen Wasserstoffatoms mit nascirendem Kohlenoxyd unschwer zu erklären sein, und die Umwandlung also im Sinne folgender Gleichung geschehen:

$$\underbrace{C_6H_5OH}_{\text{Phenol}} + CO = \underbrace{C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\HCO\end{matrix}\right\}OH}_{\text{Corallin.}}$$

Dieser Formel des Corallins entspricht die procentische Zusammensetzung:

Digitized by Google

viel Neues mit der nöthigen Begründung bringen kann, halte ich es für richtiger, lediglich auf die in meiner vorläufigen Mittheilung angeführten Daten zu verweisen. Ich will hier nur bemerken, dass ich den Caro-Wanklyn'schen Farbstoff in dieser Richtung noch nicht gründlicher studirt habe und möchte mir, nachdem ich seine Verschiedenheit von dem Corallin erwiesen zu haben glaube, vorbehalten, die hierhin gehörigen Versuche auszuführen und später darüber zu berichten.

Den Caro-Wanklyn'schen Farbstoff wird man, so lange seine Constitution noch nicht ermittelt ist, wohl am besten Pseudocorallin nennen.

Zum Schlusse glaube ich die Resultate der vorliegenden Arbeit noch einmal kurz zusammenfassen zu sollen:

1) Der nach dem Kolbe-Schmitt'schen Verfahren aus Oxalsäure, Schwefelsäure und Phenol dargestellte Farbstoff (Corallin) ist verschieden von dem nach dem Caro-Wanklyn'schen Verfahren aus Rosanilin erhaltenen (Pseudocorallin).

2) Das Pseudocorallin besitzt nicht die Zusammensetzung, welche Caro und Wanklyn ihm zuschreiben, sondern seine empirische Formel ist: $C_{26}H_{28}O_{10}$.

3) Nach der Kolbe-Schmitt'schen Methode lassen sich ebenso wie aus Phenol auch aus Phenetol und Anisol ähnliche rothe Farbstoffe darstellen.

4) Das mit der Phenolsulfosäure in Wirksamkeit tretende Agens bei der Bildung von Corallin (nach Kolbe und Schmitt) ist das nascirende Kohlenoxyd.

---

	ber.	gef.
C_7	68,8	68,9
H_6	4,9	5,3
O_2	26,3	25,7
	100,0	100,0

welche der daneben gestellten, von Dr. Fresenius gefundenen procentischen Zusammensetzung sehr nahe kommt.

H. Kolbe.

Digitized by Google

5) Es entsteht daher aus Phenolsulfosäure auch bei Behandlung mit Ameisensäure statt der Oxalsäure ein rother Farbstoff.

Es gereicht mir zur besonderen Freude, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Kolbe, für das Wohlwollen zu danken, welches er mir stets in so reichem Maasse hat zu Theil werden lassen und welches er auch dieser Arbeit geschenkt hat.

Ueber die städtischen Grundwasser;

von

Dr. Carl Aeby,

Privatdocent an der Hochschule Bern.

Nicht leicht sind vortheilhaftere Verhältnisse geboten, uns Einsicht in das Wesen der physikalischen Flächenanziehung und in die Gesetze der Mineralbildung zu verschaffen, als wenn wir die Erscheinungen ins Auge fassen, welche die Zusammensetzung städtischer Grundwasser unter verschiedenen Verhältnissen bietet. Eine Auflösung mineralischer Stoffe verhält sich nicht neutral gegenüber dem Boden; der auflösenden Wirkung des Wassers tritt diejenige der Flächenanziehung entgegen, welche bestimmte Stoffe dauernd oder vorübergehend der Lösung entzieht und uns dadurch die wichtigsten Erscheinungen vorführt, welche auf vegetatives Leben und Mineralbildung Bezug haben. Die analytischen Resultate sind in dieser Beziehung statistischen Angaben zu vergleichen, welche Einfuhr und Abfuhr ermitteln und Einsicht in Processe gestatten, welche sich beim Experiment im Kleinen vollständig der Beobachtung entziehen; es ergeben sich dem zu Folge auch die richtigen Gesichtspunkte für die Beurtheilung mancher Trinkwasser, welche

Digitized by Google

bei epidemischen Erkrankungen in erster Linie als mitwirkend zu deren Verbreitung bezeichnet werden, während wir über die eigentlichen Ursachen kaum mehr als Vermuthungen haben. Ueberhaupt fällt auf diesem Gebiete der Gegenwart erst die Aufgabe zu, Thatsachen zu sammeln und zu sichten, und in diesem Sinne können nur möglichst umfassende Untersuchungen den vielseitigen Anforderungen entsprechen, welche gegenwärtig an die Wissenschaft gestellt werden.

Den analytischen Methoden wurde das Handbuch von Fresenius zu Grunde gelegt; es bieten sich hier so gewöhnliche und mit wenig Schwierigkeiten verknüpfte Fälle, dass mir nur nähere Angaben über die Bestimmung von Alkalien, Ammoniak und Salpetersäure geboten erscheinen.

Zur Bestimmung der Alkalien wurden 1000 Cc. Wasser eingedampft, und die Magnesia mit etwas chem. reiner Kalkmilch abgeschieden.

Im Filtrat wurde erst Schwefelsäure durch chem. reines Chlorbaryum, dann Kalk und überschüssiger Baryt durch kohlens. Ammoniak gefällt. Das Filtrat enthielt nun chlorwasserstoffsaure und salpetersaure Salze; durch deren wiederholte Behandlung mit concentrirter Salzsäure wurden reine Chloralkalien dargestellt, und Kali und Natron in der üblichen Weise mit Platinchlorid getrennt. Wo es die Umstände erforderten, wurde die Waschflüssigkeit (80 procent. Alkohol) aufs Neue eingedampft, um gelöste kleinere Mengen des Doppelsalzes zur Wägung zu bringen.

Ammoniak findet sich durchgehends in so ausserordentlich geringer Menge, dass von Versuchen einer gewichtsanalytischen Bestimmung von vornherein abstrahirt werden muss; dagegen eignet sich vortrefflich die colorimetrische Methode, nach welcher der Grad der Färbung, welchen eine alkalische Lösung von Jodquecksilber-Kalium in Kalk- und magnesiafreien Wassern hervorbringt, verglichen wird mit derjenigen, welche genanntes Reagens unter gleichen Temperaturverhältnissen in höchst verdünnten Salmiaklösungen von 0,1—2 Milligramme Ammoniak im Liter

Digitized by Google

hervorbringt. Es ist zu bemerken, dass das gewöhnliche destillirte Wasser für diesen Zweck nicht zu gebrauchen ist, indem es häufig die 10 und 20fache Menge Ammoniak unserer Trinkwasser enthält, selbst dann, wenn vor der Destillation etwas doppelt schwefelsaures Kali zugesetzt wurde. Ich glaube kaum daran erinnern zu müssen, dass diese Erscheinung auf einer Bildung von salpetrigsaurem Ammoniak aus Stickstoff und den Elementen des Wassers beruht, indem neben Ammoniak eine aequivalente Menge salpetriger Säure auftritt; aus diesem Grunde ist die Anwendung der gewöhnlichen destillirten Wasser auch bei der Bestimmung der salpetrigen Säure ganz auszuschliessen. Um das Destillat vollständig ammoniakfrei zu erhalten, genügt es die Dämpfe unter einer Flüssigkeitsschicht zu verdichten, und so die Einwirkung des atmosphärischen Stickstoffs auszuschliessen. Man erhält auf diese Weise das Wasser in einem Grade der Reinheit, dass Jodquecksilber-Kalium auch nach längerm Stehen keine Spur von Färbung hervorbringt, während käufliche destillirte Wasser sich regelmässig stark gelb oder gar braun färben.

Zur Bestimmung der Salpetersäure wurden 100 Cc. Wasser nach Zusatz eines gleichen Volum chem. reiner Schwefelsäure mit Indigolösung von bekanntem Wirkungswerth bis zur schwach blauen Färbung, welche sich auch beim Sieden der Flüssigkeit erhielt, austitrirt. Die Methode, welche sich durch Schnelligkeit der Ausführung und den frühern Methoden der Salpetersäurebestimmung gegenüber durch Genauigkeit empfiehlt, ist bereits allgemein adoptirt, wenngleich sie in gegebenen Fällen z. B. beim Auftreten grösserer Mengen organischer Substanzen, nur einen bedingten Werth besitzt.

Zu der Wirkung der Salpetersäure addirt sich bei deren Bestimmung diejenige der salpetrigen Säure, welche in unsern Fällen nur in sehr geringer Menge, häufig aber gar nicht auftritt, und deren Nachweis und quantitative Bestimmung nur in sofern Interesse bietet, als sie einerseits das Uebergangsglied von Ammoniak in Salpeter-

Digitized by Google

säure, andrerseits aber deren Reductionsproduct bildet. Die colorimetrische Bestimmung mit klar filtrirtem Jodzinkstärkekleister und höchst verdünnter Schwefelsäure gestattet, aus dem Grade der Bläuung, verglichen mit derjenigen einer höchst verdünnten frisch bereiteten Normallösung von salpetrigsaurem Kali, einen hinreichend sichern Schluss auf deren Menge zu machen, wenn auch die Gegenwart organischer Substanzen kleine Mengen Jod nicht zur Ausscheidung gelangen lässt.

Da Schlussfolgerungen aus den Analysen eine möglichst einfache und übersichtliche Darstellung der Thatsachen verlangen, so wurde von der gewöhnlichen Art zu formuliren Umgang genommen, indem dieselbe den Nachtheil geringerer Uebersichtlichkeit neben manchen Unwahrscheinlichkeiten bietet; dagegen sind die innern Gründe zu entwickeln, welche die Existenz bestimmter Verbindungen und deren genetische Beziehungen andeuten.

Die städtischen Grundwasser sind zunächst durch ihren grossen Gehalt an Alkalien, an Schwefelsäure und Chlor ausgezeichnet, und es ergiebt sich hierbei die bemerkenswerthe Thatsache, dass beide nahezu das Aequivalent von Kali und Natron bilden, dass sie hinreichen, um mit genannten Basen schwefelsaures Kali, Chlornatrium und schwefelsaures Natron zu bilden, und dass regelmässig ein sehr kleiner Säureüberschuss für die Bildung von Chlormagnesium oder schwefelsaurer Magnesia zur Verwendung kommt, während der grösste Theil der Magnesia als kohlensaures Salz auftritt. Die Trinkwasser von Bern und Magdeburg enthalten schwefelsaure Alkalien, aber keinen Gyps; wäre dieser vorhanden, oder würden sich schwefelsaure Alkalien mit den Kalksalzen partiell umsetzen, so müsste die Menge der gelösten Magnesia in gewisser Beziehung zu den schwefelsauren Salzen stehen, indem Gyps und die allgemein im Boden verbreitete kohlensaure Magnesia sich gegenseitig zersetzen; es ergiebt sich demnach für Kohlensäure und Salpetersäure der einfache Schluss, dass beide als Kalksalze auftreten.

Digitized by Google

Es stellt sich nun als allgemeines Ergebniss heraus, dass bei städtischen Grundwassern ein Gehalt an salpetersaurem Kalk, schwefelsaurem Kali und Chlornatrium sich zu den gewöhnlichen Bestandtheilen der Quellwasser addirt, und dass ein grösserer Gehalt an genannten Stoffen regelmässig auch einen grössern Gehalt an organischen Stoffen bedingt. Chlor und Schwefelsäure bieten daher einen äusserst wichtigen Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Güte eines Trinkwassers, indem uns diese beiden Faktoren von vornherein eine quantitative Schätzung der Alkalien und zugleich einen Schluss auf den grössern oder geringern Gehalt an salpetersauren Salzen und an organischer Substanz gestatten.

Gehen wir nun auf die Quellen der Verunreinigung zurück, so müssen wir als Hauptquelle die Senkgruben bezeichnen, auf welche schon der grosse Gehalt des Wassers an Kochsalz neben salpetersauren Salzen und Kalisalzen mit aller Bestimmtheit zurückweist; in den Aschenbestandtheilen unserer vegetabilischen und animalischen Nahrungsmittel tritt das Natron hinter dem Kali ganz zurück, in der überwiegenden Menge des Erstern in unsern Grundwassern müssen wir jenen Zusatz erblicken, den wir unsern Speisen in Form von Kochsalz zusetzen. Die eigenthümliche Erscheinung, dass manche Sode mitten in einem Häusercomplex unter einer dicht gedrängten Bevölkerung ein verhältnissmässig reines Wasser liefern, während ein benachbarter scheinbar weit günstiger gelegener Brunnen ein sehr schlechtes Wasser enthält, findet in dieser Thatsache ihre sehr einfache Erklärung.

Es ist bezeichnend, dass Ammoniak nur in höchst geringen Mengen auftritt, wofern nicht directe Ergüsse unreiner Substanzen stattgefunden haben (No. XIII); es sind geradezu homöopatisch kleine Mengen welche neben der Salpetersäure auftreten, deren Ursprung doch auf die Oxydation des Ammoniaks zurückzuführen ist. Wir begegnen hier einer Wirkung der Flächenanziehung, welche sich nicht nur auf Ammoniak, sondern auch auf Kali und in geringerm Maasse auf Natron erstreckt. Sie

Digitized by Google

bleibt constant für Ammoniak, indem dasselbe in physikalisch gebundenem Zustand einer beständigen Oxydation zu Salpetersäure unterliegt, welche an Kalk gebunden unabsorbirt in tiefere Schichten gelangt; sie erscheint dagegen für Kali aufgehoben, sobald sich die Erdschichten nach einer gewissen Zeit als gesättigt darstellen. —

Wir finden eine Bestätigung des Gesagten in den eigenthümlichen Erscheinungen, welche die Grundwasser auf jungfräulichem Boden bieten. Während die Menge der Kalisalze zu derjenigen der Natronsalze in den Grundwassern der innern Quartiere Berns sich wie 1 : 2 verhält, treten dieselben in manchen Brunnen neu angelegter Quartiere so vollständig hinter den Natronsalzen zurück, dass sich Verhältnisszahlen wie 1 : 10 ergeben, während ein grösserer Salpetersäuregehalt bereits grössere Kalimengen voraussetzt (No. X, XX, XX1). Es ist sicher, dass sich die Zusammensetzung der genannten Wasser jedenfalls zu deren Ungunsten von Jahr zu Jahr ändern wird, und dass mit der Zeit die nämlichen Verhältnisse eintreten müssen wie in den alten Quartieren.

In den unorganischen Salzen, deren Ursprung wir also aus den Abtritten abgeleitet haben, können wir nicht die Ursache der Schädlichkeit erblicken, um derentwillen manche Trinkwasser als Verbreiter von Epidemien bezeichnet werden, denn wir geniessen jene Stoffe in den gewöhnlichsten Nahrungsmitteln, die salpetersauren Salze z. B. in grösster Menge in manchen unserer Küchengewächse. Dagegen sind mit einem hohen Grad von Wahrscheinlichkeit die organischen Stoffe, welche Salpetersäure und Alkalisalze aus sehr natürlichen Gründen begleiten, als Träger genannter Erscheinungen zu bezeichnen, und die Erfahrung lehrt, dass sehr häufig neben den allgemein verbreiteten Humusstoffen organische Körper von unbestimmt chemischem Charakter auftreten, welche sich nicht wie die Humusstoffe beim blossen Abdampfen, sondern erst beim Erhitzen des trockenen Rückstandes durch

(Schluss des Textes auf S. 214)

Digitized by Google

In 1 Liter Wasser sind enthalten in Grammen	Summe d. festen Bestandtheile	Freie Kohlensäure	Ganz gebundene Kohlensäure	CaO	Mg(
Trinkwasser von Magdeburg.					
I. Schlechtestes Wasser	3,9600	0,0475	0,2136	0,6466	0,038
II. Bestes Wasser	1,4300	0,0853	0,1608	0,2400	0,028
III. Elbewasser aus der Leitung	0,3333	0,0609		0,1170[1]	0,025
Trinkwasser von Bern.					
A. Laufende Wasser					
I. Gaselwasser aus der städtischen Leitung	0,3166	0,0272	0,1180	0,1320	0,015
II. Stettbrunnen	0,5300	0,0138	0,1142	0,1575	0,022
III. Pelikan Waschhausbrunnen	0,3740	0,0205	0,1085	0,1135	0,023
IV. Läuferbrunnen	0,4430	0,0317	0,1433	0,1805	0,024
V. Unterthorbrunnen No. 8	0,4366	0,0737	0,1417	0,1450	0,040
VI. Nydeckbrückbrunnen an der Matte No. 9	0,4300	0,0268	0,1196	0,1540	0,024
VII. Waschhausbrunnen an der Matte No. 12	0,4133	0,0459	0,1155	0,1500	0,024
VIII. Silberstreckebrunnen	0,4666	0,0106	0,1109	0,1360	0,025
IX. Polizeibureaubrunnen	0,3166	0,0207	0,1173	0,1220	0,027
X. Lorrainelochbrunnen	0,4600	0,0233	0,1346	0,1750	0,019
B. Sodwasser.					
XI. Brunngassebrunnen N. 1 d	0,5460	0,0298	0,1292	0,1595	0,012
XII. Pelikanbrunnen	0,5900	0,0250	0,1533	0,1795	0,0
XIII. Hopfenkranzbrunnen	0,4033	0,0469	0,1025	0,1220	0,0
XIV. Mattebrunnen No. 21	0,7266	0,0149	0,1135	0,1760	0,0
XV. Gerberngrabenbrunnen-Wyss	0,3800	0,0247	0,1283	0,1390	0,0
XVI. Kesslergassebrunn. N. 252	1,4533	0,0409	0,0716	0,3420	0,0
XVII. Kesslergassebrunn. N. 240	0,7200	0,0269	0,0871	0,1630	0,0
XVIII. Innerbollwerbrunnen	0,4866	0,0231	0,1236	0,1760	0,0
XIX. Hallerhausbrunnen	0,8966	0,0602	0,1495	0,2550	0,0
XX. Conrad u. Wyderbrunnen	0,5200	0,0342	0,1275	0,1860	0,0
XXI. Lorrainebrunnen	0,4866	0,0343	0,1289	0,1840	0,0
Drainwasser[2]	0,3940	0,1840		?	

[1]) Der Kalkniederschlag ist durch suspendirte Thonerde stark verunre

[2]) Aus einer im Spätherbst überdüngten Wiese mit Lehmboden bei

Digitized by Google

NO_5	NO_3	SO_3	NH_3	Cl	KO	NaO	Organische Substanz
,7803	—	0,4949	0,00015	0,6296	0,4253	0,6256	sehr viel
,1131	—	0,2531	0,00012	0,1920	0,2311	0,1935	viel
,0033	—	0,0813	0,0005	0,0584	0,0067	0,0434	—
,0054	—	0,0120	0,00014	0,0045	0,0029	0,0056	wenig
,0900	Spur	0,0290	0,00006	0,0376	0,0240	0,0435	wenig
,0300	leise Spur	0,0229	0,0002	0,0190	0,0252	0,0280	viel
,0470	starke Spur	0,0148	0,00002	0,0142	0,0050	0,0124	wenig
,0280	0,000013	0,0103	0,0003	0,0212	0,0035	0,0167	äuss. wenig
,0492	0,000013	0,0114	0,0001	0,0231	0,0059	0,0136	äusserst w.
,0532	Spur	0,0091	0,00008	0,0230	0,0053	0,0136	äusserst w.
,0627	starke Spur	0,0300	0,0001	0,0189	0,0204	0,0234	äusserst w.
,0150	—	0,0090	0,00013	0,0071	0,0022	0,0087	äusserst w.
,0367	—	0,0211	0,00025	0,0188	0,0084	0,0146	viel
,0820	0,0002	0,0194	0,0003	0,0450	0,0297	0,0580	äusserst w.
,0590	Spur	0,0257	0,0001	0,0334	0,0292	0,0390	viel
,0197	0,0004	0,0548	0,0020	0,0260	0,0194	0,0306	wenig
,1480	—	0,0800	0,0003	0,0307	0,0381	0,0600	viel
,0372	—	0,0175	0,00013	0,0094	0,0086	0,0123	äusserst w.
,6520	0,00002	0,0555	0,0001	0,0970	0,0911	0,1175	viel
,1255	Spur	0,0470	0,00013	0,1278	0,0562	0,0879	viel
,0560	—	0,0377	0,0002	0,0211	0,0088	0,0175	mittl.Gehalt
,1443	—	0,0383	0,0002	0,0946	0,0322	0,0680	viel
,0614	—	0,0268	0,00014	0,0331	0,0028	0,0271	äusserst w.
,0687	—	0,0182	0,00014	0,0248	0,0040	0,0197	wenig
,0082	—	?	0,00015	0,0097	0,0035	0,0100	—

Digitized by Google

Schwärzung der Salzmasse zu erkennen geben. Die Chemie besitzt zur Zeit noch kein zuverlässiges Mittel, um direkt organische Substanzen in Trinkwassern zu bestimmen, und eben so wenig weiss sie dieselben qualitativ nach ihren muthmaasslichen physiologischen Wirkungen auseinander zu halten, denn die Titrirmethoden mit Uebermangansäure in saurer und alkalischer Lösung erweisen sich bei der leichten Zersetzbarkeit dieser Säure in höherer Temperatur als höchst unzuverlässig. Als sicherstes Mittel der qualitativen und quantitativen Schätzung ist einerseits der Grad der Schwärzung bei vorsichtigem Erhitzen der trockenen Salzrückstände, andrerseits die Differenz zwischen der durch Addition gefundenen Summe der Bestandtheile vom Abdampfungsrückstand zu betrachten, unter Berücksichtigung wechselnder, meist kleiner Quantitäten Kieselsäure, während Phosphorsäure in Folge ihres vollständigen Zurücktretens gar nicht in Frage kommt.

Die Erfahrung lehrt nun zunächst für die Wasser von Bern, dass sich deren Gehalt an organischen Stoffen meist nur um sehr kleine Werthe dreht, dass deren Menge in den allerungünstigsten Fällen 0,05 Grm. im Liter kaum übersteigt, während sie bei einem sehr unreinen Wasser Magdeburgs annähernd 0,2 Grm. auf 0,8 Grm. schwefelsaures Kali im Liter erreicht. —

In den grossen Differenzen, welche das Wasser verschiedener Localitäten bietet, sind uns die wichtigsten Anhaltspunkte gegeben, um über die physiologischen Wirkungen der betreffenden Stoffe zu sichern Grundlagen zu gelangen; ob und wodurch sie sich an der Verbreitung von Epidemien bethätigen, sind Fragen, zu deren Lösung erst die Mittel geschaffen werden müssen, indem sich die Gegenwart noch in einem Kreise von Hypothesen bewegt.

Die hierauf folgende Tabelle auf S. 212 und 213.)

Digitized by Google

Verbindungen der Proteïnstoffe mit Kupferoxyd;

von

H. Ritthausen.

Die Reaction, welche die wässrige Lösung eines Kupfersalzes in schwach sauren oder alkalischen Auflösungen von Proteïnkörpern hervorbringt: Fällung derselben und Auflösung des Niederschlags in schwacher Kalilauge zu violetter Flüssigkeit, — hatte mich bereits vor längerer Zeit veranlasst, — einige hierbei entstehende Verbindungen darzustellen. Nachdem ich einige Studien über ihre Zusammensetzung und Eigenschaften angestellt, theile ich die bis jetzt erlangten Resultate der Untersuchungen im Folgenden mit.

Aus fast allen Flüssigkeiten, welche Proteïnstoffe gelöst enthalten, fällt Kupfervitriollösung diese beinahe vollständig aus, sobald Säuren oder Aetzalkalien, die zur Auflösung verwandt wurden, nur in geringem Ueberschuss zugegen sind; der Niederschlag ist flockig und bläulich weiss, und löst sich bei geringem Zusatz von Kali leicht mit schwach röthlich-violetter Färbung auf. Fährt man nun mit dem Zusatz von Kupferlösung und Kali in kleinen Mengen fort, so lange sich der Niederschlag, welcher sich mehr und mehr blau färbt, noch völlig klar in Kali mit blau-violetter Farbe löst, so erhält man zuletzt eine intensiv blau gefärbte flockige Verbindung des Proteïnkörpers mit Kupferoxyd, welche von diesem das Maximum, womit er sich zu verbinden vermag, aufgenommen hat.

Die physikalische Beschaffenheit der Verbindung ist natürlich bedingt durch die Beschaffenheit der Proteïnkörper selbst, und sind diese schleimig oder klebrig, wie z. B. der Pflanzenleim, so zeigen sich die Kupferniederschläge ähnlich beschaffen.

Die Substanz kann, da sie völlig unlöslich ist, in Wasser leicht durch Decantiren, zum Theil auch auf dem Filter gesammelt, ausgewaschen werden; wenn jedoch der

Digitized by Google

Proteïnkörper merklich löslich ist in Wasser, so wird beim Auswaschen ein Theil davon gelöst, während das Kupferoxyd zurückbleibt und es entsteht dann eine Verbindung, die reicher an diesem Oxyd ist, als sie ursprünglich war.

Auch aus ursprünglich trüben Flüssigkeiten lässt sich die Verbindung in reinem Zustande darstellen, indem der erzeugte Niederschlag zuletzt in möglichst wenig Kali gelöst, die Lösung filtrirt oder durch Decantiren bei niederer Temperatur geklärt, und darnach durch Neutralisiren mit einer Säure gefällt wird; bei Vermeidung eines Ueberschusses an Säure fällt die Verbindung vollständig aus, doch bleibt bei manchen Proteïnstoffen eine geringe Menge dieser letztern, aber kein Kupfer, in Auflösung.

Die Niederschläge werden, nachdem sie genügend, d. h. bis zum Verschwinden der Reaction der Säure des zur Fällung angewandten Kupfersalzes im Waschwasser ausgewaschen sind, entweder direkt über Schwefelsäure getrocknet, oder es wird zuvor durch Behandlung mit Alkohol, zuletzt mit absolutem Alkohol, das Wasser hinweggenommen, und dann über Schwefelsäure getrocknet. Trocknen der wasserhaltigen Substanzen in der Wärme ist insofern nachtheilig, als die Löslichkeit derselben in Kali oder Natron dadurch theilweise oder ganz aufgehoben wird, und muss darum vermieden werden. In der zuerst angegebenen Art getrocknet, schrumpfen sie zu dichten, hornartigen, dunkelgrünen oder schwarzgrünen Massen zusammen, wogegen man sie bei der andern angegebenen Trocknungsweise als lockere, leicht zu pulvernde amorphe blaue Materien erhält.

Enthält der Proteïnkörper Phosphorsäure, wie z. B. Legumin, so geht diese mit in die Verbindung über; es wird beim Auflösen in Kali kein phosphorsaures Kupfer abgeschieden, vielmehr entsteht eine völlig klare Lösung auch bei Gegenwart einiger Mengen an Säure, die durch Neutralisiren mit einer andern Säure wieder mit ausgefällt wird.

Ich habe zunächst nur die Verbindungen dargestellt und analysirt, welche die verschiedenen

Digitized by Google

Formen des Pflanzencaseïns: Legumin, Conglutin und Glutencaseïn gaben, da sie am leichtesten einigermaassen constant in der Zusammensetzung zu erlangen sind.

Dargestellt wurden sie meist in der eben bezeichneten Weise. Man löste die Proteïnsubstanzen fein gepulvert in Kaliwasser (2—3 Thle. Kalihydrat auf 1 Lit. Wasser), worin sie sich nach 1—2 Tagen in der Kälte bei häufigem Durchschütteln vollständig auflösen, verdünnte mit Wasser zu einem sehr grossen Volumen, fällte dann, ohne vorher klar zu filtriren, mit Kupfervitriollösung und Kali, so lange der Niederschlag in überschüssigem Kali klar löslich war, fügte hiernach von diesem so viel hinzu, dass die ganze Masse sich löste und decantirte während 24 Stunden bei niederer Temperatur. Alsdann wurde die Lösung von einem geringen Bodensatz mit dem Heber abgenommen, und nun vorsichtig mit stark verdünnter Schwefelsäure bei sehr energischem Umrühren der Flüssigkeit gefällt, bis sie neutral war; nachdem sich der Niederschlag zusammengesetzt hatte, wurde die wasserhelle Mutterlauge, welche meist keine Spur von Kupfer enthält, abgehoben, dann filtrirt und ausgewaschen, bis die Reaction auf Schwefelsäure verschwindend war. Die Auswaschung bis zu dem angegebenen Grade der Reinheit dauert bei etwas grössern Mengen Substanz (25—30 Grm.) 6—10 Tage. Zuletzt trocknete man in der oben angegebenen Weise.

Zur Analyse trocknete man die einzelnen Substanzen bei 120°, da die meisten derselben sich bei wenig höherer Temperatur, 135—140°, theilweise zersetzen und braun färben. Zur C- und H-Bestimmung wurde im Porcellanschiffchen im Luft-, zuletzt O-Strome verbrannt; die Verbrennung geht sehr leicht vor sich, doch muss man anfänglich, um die Zersetzung der Substanz zu verlangsamen, sehr vorsichtig erhitzen.

Das Kupfer bestimmte man im Glührückstande einer besondern Portion Substanz durch Auflösen des letztern in Salzsäure unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure, Fällung des Kupfers mit Schwefelwasserstoff, und Auflösen

Digitized by Google

des geglühten Schwefelkupfers in Königswasser, aus welcher Lösung dann Kupferoxyd gefällt und bestimmt wurde. — Versuchsweise bestimmte ich auch für einige Präparate den Gehalt an Schwefel durch Schmelzen mit Kalihydrat und Salpeter; da aber in allen Fällen ein sehr geringer Rest an Schwefelsäure zurückgeblieben war, mussten die Resultate etwas zu hohe Gehalte an Schwefel ergeben. Wenn ich nun auch wohl annehmen darf, dass die Proteïnkörper zumeist mit ihrem gesammten ursprünglichen Gehalt an Schwefel in die Verbindung eingehen, so ist dies doch noch nicht ganz sicher dargethan und muss erst durch Untersuchung einiger mit andern Kupfersalzen dargestellten Verbindungen erwiesen werden.

Die Bestimmung des Glührückstandes bot insofern einige Schwierigkeit, als nach dem ersten, rasch verlaufenden Stadium der Zersetzung der Substanz bei stärkerem Erhitzen ein ziemlich heftiges Knistern und Umhersprühen eintritt, wobei dann leicht geringe Mengen aus dem Tiegel geschleudert werden. Zuletzt wird unter Befeuchtung mit etwas Salpetersäure geglüht.

1. Verbindungen des Legumins.

a. Aus Erbsen.

Das Präparat, von lebhaft blauer Farbe, löste sich nicht völlig klar, doch leicht in sehr verdünnter Kalilauge auf mit blauvioletter Farbe. Die Analyse desselben, bei 120° getrocknet, gab Folgendes:

0,9437 gaben 0,1578 Glührückstand und 0,1464 CuO.
0,2295 „ 0,3585 CO_2 u. 0,119 H_2O = 0,09778 C u. 0,01322 H.
0,3477 „ 0,346 Pt = 0,04896 N.
0,8632 „ 0,046 schwefelsauren Baryt = 0,0063 S.

Hieraus ergiebt sich die Menge des Glührückstandes zu 16,72 p.C., des CuO zu 15,51 p.C. Nach Abzug des Glührückstandes berechnet sich leicht die Zusammensetzung des in der Cu-Verbindung enthaltenen Erbsen-Legumins, welche mit der bei meinen früheren Untersuchungen gefundenen gut übereinstimmt.

Digitized by Google

	Proc. Zusammensetzung d. Kupfer-Verbindung		Zusammensetz. d. Legumins ber. a. d. Kupferverbind.	Nach früherer Bestimmung
C	= 42,60 p.C.		51,16	51,40
H	= 5,76 „		6,92	7,10
N	= 14,08 „		16,90	16,87
S	= 0,73 „	(?)	O + S 25,02	O = 24,28
CuO	= 15,51 „			S = 0,35
O	= 20,11 „			
Aschenbestandtheile	1,21 „			

b. Aus Saubohnen (Vicia faba).

Die in Folge ungenügender Behandlung mit Alkohol zu schwarzgrünen Stücken eingetrocknete Substanz wurde wie das vorige Präparat leicht von sehr verdünnter Kalilauge zu blauvioletter Flüssigkeit gelöst. Als Zusammensetzung wurde gefunden:

A. 1,1558 getr. Sbst. gaben 0,1957 Glührückstand u. 0,1574 CuO.
0,3028 „ „ „ 0,4707 CO_2 und 0,1588 H_2O = 0,1293 C und 0,01764 H.
0,4197 getr. Sbst. gaben 0,424 Pt = 0,0600 N.
0,8959 „ „ „ 0,0550 $BaSO_4$ = 0,0075 S.

Anderes Präparat:

B. 0,930 Grm. getr. Sbst. gaben 0,1596 Glührückstand u. 0,1312 CuO.

Der Glührückstand beträgt demnach in A. 16,93 p.C., in B. 17,15 p.C.

Als procentische Zusammensetzung berechnet sich hieraus:

	Kupferverbindung A.	Kupferverbindung B.	Legumin ber.	Legumin früher gef.
C	42,70	—	51,33	51,25 p.C.
H	5,83	—	7,01	7,08 „
N	14,30	—	17,21	17,16 „
S	0,83 (?)	—	24,45	0,40 „
O	19,41	—		24,16 „
CuO	13,61	14,10		
Aschenbest.	3,32	3,05		

c. Aus Hafer (Avenin).

Farbe des Präparats blaugrün. Leicht löslich wie die vorigen Präparate. Die Resultate der Analysen sind:

Digitized by Google

A. 0,2954 tr. Sbst. gaben 0,0578 Glührückstand.
0,2954 „ „ „ 0,4491 CO_2 und 0,1438 H_2O = 0,1225 C und 0,01598 H.
0,3300 „ „ „ 0,320 Pt = 0,04528 N.

Anderes Präparat:

B. 0,8419 tr. Sbst. gaben 0,1261 Glührückstand und 0,114 CuO.
0,2237 „ „ „ 0,3581 CO_2 und 0,1168 H_2O = 0,09766 C und 0,01298 H.
0,1977 „ „ „ 0,201 Pt = 0,02844 N.

Der Glührückstand ist sonach in A = 19,56 p.C.
in B = 14,97 „

Es ist demnach die procentische Zusammensetzung:

	der Kupferverbindung		des Legumins ber.		des Legumins gef.
	A.	B.	A.	B.	v. Dr. Kreusler
C	41,47	43,66	51,55	51,30	51,68 p.C.
H	5,41	5,80	6,72	6,81	7,49 „
N	13,72	14,39	17,05	16,91	17,16 „
CuO	—	13,53	—	—	—
O	—	20,66	24,68	24,88	22,93 „
S	—				0,79 „
Aschenbest.	—	1,96	—	—	—

Das Haferlegumin erwies sich beim Auswaschen des Cu-Niederschlags als ziemlich löslich in Wasser und wurde dadurch eine merkliche Verminderung desselben herbeigeführt. Die Verbindung A, mit überschüssig zugesetztem Kupfersalz dargestellt, enthielt Ueberschuss an Kupferoxyd und löste sich nicht klar in Kali auf; B enthielt etwas zu wenig Kupferoxyd, löste sich völlig klar auf.

2. Verbindungen des Conglutins.

Diese wurden in derselben Weise wie die vorigen dargestellt. Da sich durch die Analysen herausstellte, dass der Stickstoffgehalt der Substanz in der Kupfer-Verbindung verhältnissmässig geringer war, als dem Stickstoffgehalt der angewandten Substanz entsprach, so musste auf eine Zersetzung bei dieser Darstellungsweise geschlossen werden. Es ergab sich nun auch bei Prüfung der durch Fällung der alkalischen Lösung mit Schwefel-

Digitized by Google

säure erhaltenen und eingedampften Mutterlaugen, dass diese etwas Ammoniak enthielten, entstanden durch die zersetzende Wirkung des überschüssigen Kalis. Ohne Zweifel lassen sich bei einiger Modificirung der Darstellung Producte erhalten, welche die ursprüngliche Substanz unverändert enthalten, doch habe ich bis jetzt, nachdem zahlreiche Präparate nach dem obigen Verfahren dargestellt sind, weitere Versuche nicht ausgeführt. Da das Conglutin etwas löslich ist in Wasser, so wäscht sich ein geringer Theil davon weg.

Ich gebe in Folgendem die procentische Zusammensetzung der Präparate, welche vollständig analysirt wurden. Das angewandte Conglutin war noch nicht ganz rein und zeigte 17,95—18,03 p.C. Stickstoff.

Präparat	1.	2.	3.	4.	5.	6.
C	43,19	42,69	42,71	42,39	43,32	42,81
H	5,77	5,66	5,67	5,82	5,92	5,99
N	15,22	15,07	14,67	14,62	15,31	15,07
CuO	11,60	13,61	—	—	11,18	13,38
S	—	—	—	—	—	1,26 (?)
O	—	—	—	—	—	21,16
Aschenbest.	2,16	0,93	—	—	1,37	0,43
Glührückst.	13,76	14,54	14,58	15,00	12,55	13,81.

Hieraus berechnet sich die Zusammensetzung des darin enthaltenen Proteïnkörpers:

Gefunden nach früh. Untersuch.		1.	2.	3.	4.	5.	6.
C	50,83	50,00	49,92	50,01	49,87	49,54	49,77
H	6,92	6,66	6,62	6,52	6,84	6,78	6,95
N	18,40	17,58	17,62	17,18	17,20	17,50	17,48
O	23,24	25,76	25,84	26,29	26,09	26,18	25,80
S	0,91						

Die Zersetzung, welche überschüssiges Kali bei Gegenwart von Kupferoxyd herbeiführt, zeigt sich in einem verminderten Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt der Substanz; sie kann wohl nicht so gedeutet werden, dass Kupferoxyd für ausgeschiedenes Ammoniak in die Verbindung eingetreten sei, und ist, wie ich glaube, zu verhüten, wenn man das Auflösen der Verbindung in Kali vermeidet.

Digitized by Google

Es ist diese Kupferverbindung übrigens leichter noch in der Hitze zersetzbar, als die entsprechenden Verbindungen des Legumins, denn schon bei 135—140° tritt leichte Bräunung ein, während diese hierbei noch unverändert bleiben.

3. Verbindungen des Glutencaseïns.

Um diese darzustellen, benutzte ich ein aus Dinkel- und Speltkleber erhaltenes Präparat, welches folgende Zusammensetzung hatte:

C	50,98
H	6,71
N	17,31
O + S	25,00.

Bei Darstellung der Kupferverbindung wird während des Auswaschens ein beträchtlicher Theil des Caseïns gelöst, so dass sie schliesslich reicher an Kupfer ist als anfangs. Sie löst sich leicht in sehr verdünnter Kalilauge mit tief blauvioletter Farbe auf, nach dem Auswaschen jedoch meist trübe und mit Zurücklassung von etwas Kupferoxydhydrat. Ich fand für die verschiedenen Präparate folgende Zusammensetzung:

1. Präparat:

0,2594 getr. Sbst. gaben 0,4888 CO_2 und 0,1594 H_2O = 0,1333 C und 0,01771 H und 0,0496Grm. Rückstand im Schiffchen.
0,222 getr. Sbst. gaben 0,222 Pt = 0,03141 N.
1,964 „ „ „ 0,2752 CuO.

2. Präparat.

0,2849 „ „ „ 0,464 CO_2 und 0,01495 H_2O = 0,12657 C und 0,01661 H.
0,3089 „ „ „ 0,042 Glührückstand.
0,2677 „ „ „ 0,277 Pt = 0,3919 N.

3. Präparat:

0,237 „ „ „ 0,3779 CO_2 und 0,122 H_2O = 0,10306 C und 0,01356 H.
0,4328 „ „ „ 0,068 Glührückstand.
0,2164 „ „ „ 0,224 Pt = 0,0317 N.
0,9438 „ „ „ 0,1438 CuO.

Daraus berechnet sich in Procenten:

Digitized by Google

	1.	2.	3.
C	43,14	44,42	43,48
H	5,73	5,82	5,72
N	14,14	14,64	14,70
O, S	—	—	—
CuO	14,01	—	15,23
Aschensubstanz	2,04	—	0,57
Glührückstand	16,05	13,60	15,80

und die Zusammensetzung des Caseïns der Verbindung ist:

C	51,42	51,41	51,64
H	6,82	6,73	6,79
N	16,85	16,95	17,38
O + S	24,91	24,91	24,19

Die Versuche ergaben, dass sich die verschiedenen Formen des Caseïns verschieden verhalten; Legumin zeigte sich nicht nur ganz unverändert, sondern auch sehr wenig löslich in Wasser in der Verbindung mit Kupferoxyd; Conglutin erlitt bei der angewendeten Darstellungsmethode eine theilweise Zersetzung, wobei namentlich Ammoniak ausgeschieden wurde, und war etwas löslich in Wasser; Gluten-Caseïn wurde nur sehr wenig verändert, löste sich aber in Wasser in beträchtlicher Menge auf. Jeder dieser Körper erfordert also eine etwas andere Behandlung als die angewendete; ich habe indessen weitere Versuche bis jetzt nicht ausführen können.

Die Resultate führen zu der Annahme, dass die betreffenden Verbindungen einfach Verbindungen der Proteïnstoffe mit Kupferoxyd sind. Dass dieses unter Ausscheidung einer entsprechenden Menge Wasser aus dem Proteïnkörper als näherer Bestandtheil in denselben eintrete, kann wenigstens mit genügender Sicherheit noch nicht daraus gefolgert werden, obwohl einige der Resultate dafür zu sprechen scheinen.

Die Menge des in die Verbindung eingehenden Kupferoxyds ist für jeden einzelnen der Proteïnkörper eine bestimmt begrenzte, und ich halte die Schwierigkeiten, welche sich bisher der Gewinnung von Substanzen mit constantem

Digitized by Google

Kupfergehalt noch entgegenstellten, nicht für unüberwindlich. Wenn die Darstellung gelingen sollte, wird sich leicht beurtheilen lassen, ob man aus dem Kupfergehalt auf das Molekulargewicht der Proteïnkörper schliessen kann oder nicht.

Die Verbindungen werden durch Säuren leicht zersetzt, indem diese das Kupferoxyd auflösen und den Proteïnkörper, sofern derselbe in der im Ueberschuss angewandten Säure nicht löslich ist, unverändert zurücklassen, rein und frei von Kupfer. Da nun die gelösten Proteïnkörper durch Kupfersalzlösung unter Zusatz einer entsprechenden Menge Kali zumeist gefällt und in eine schwer lösliche Verbindung übergeführt werden, so lassen sie sich auf diese Weise häufig aus gemischten Flüssigkeiten darstellen und vielleicht auch direct quantitativ bestimmen; werden andere Bestandtheile der Flüssigkeiten gleichzeitig gefällt, z. B. Phosphorsäure, Gummi etc., so hätte man die Fällung mit sehr verdünnter Kalilauge, in welcher sich die Proteïnverbindung löst, zu behandeln und diese aus der Lösung mit einer Säure zu fällen. Einige von mir bereits ausgeführte Versuche sprechen sich nicht ungünstig über die Verwendbarkeit dieses Verfahrens aus; aus Flüssigkeiten, bei der Behandlung von Mehl der Getreidearten und Leguminosen mit Wasser erhalten, werden die gelösten Eiweisskörper beinahe vollständig ausgefällt und aus der Fällung durch Kali als Kupferverbindung gelöst.

Der kupferoxydhaltige Proteïnkörper ist sehr leicht verbrennlich, wenigstens vollständlich verbrennlich in Sauerstoffgas; bei an und für sich sehr schwer verbrennlichen Substanzen, wie Legumin u. a. m. kann es daher nützlich sein, um sie in für die Analyse geeignetem Zustande zu erhalten, sie in die Kupferverbindung überzuführen, sobald ihre Löslichkeitsverhältnisse dies überhaupt zulassen.

Die Producte, welche beim Erhitzen der kupferhaltigen Substanzen bis zu der Temperatur, bei welcher die Zersetzung beginnt, entstehen, sind bis jetzt nicht

Digitized by Google

untersucht; es scheint indessen, dass sie nicht ganz dieselben sind, welche beim Er[illegible]n der Proteïnkörper für sich entstehen.

Die beschriebenen ähnlichen Verbindungen können ohne Zweifel auch bei Anwendung anderer Metallsalze erhalten werden; ich habe indessen ausführlichere Versuche in dieser Richtung noch nicht ausgeführt.

Haltung der Pariser Akademie der Wissenschaften.

Es ist nicht unsere Sache, darauf zu achten, dass die Pariser Akademie der Wissenschaften ihre Würde und Ansehen wahre. Wenn aber dieselbe uns dabei in Mitleidenschaft ziehen will, und es auf die Probe ankommen lässt, was sie der deutschen Gelehrtenwelt bieten kann, so muss sie es sich gefallen lassen, dass ihr, nachdem sie eine private Erinnerung ignorirt hat, eine öffentliche Rüge zu Theil wird.

Die Sache, um welche es sich handelt, ist aus nachstehendem Briefe ersichtlich, welchen ich zu Anfang vorigen Monats an die Pariser Akademie der Wissenschaften richtete:

„Beim Durchblättern der ersten diesjährigen Nummer der Comptes rendus ist mir in die Augen gefallen, dass S. 11 und 12, wo die Namen der correspondirenden Mitglieder der Akademie nebst deren Wohnorten verzeichnet sind, Strassburg dreimal mit dem Zusatz: Bas-Rhin aufgeführt ist."

„Ich würde mir nicht die Freiheit nehmen, die Akademie hierauf aufmerksam zu machen, und daran zu erinnern, dass seit dem Frankfurter Frieden ein Departement Bas-Rhin nicht mehr existirt, und dass Strassburg in der deutschen Provinz Elsass liegt, wenn man

Digitized by Google

in Deutschland nicht überzeugt wäre, dass die Beamten der Akademie, denen die Redaction der Comptes rendus obliegt, im umgekehrten Falle, wenn nämlich wir eine deutsche Provinz an Frankreich verloren hätten, ein ähnliches Versehen nicht gemacht haben würden."

„Möchte die Akademie auch davon Notiz nehmen, dass auf dem Umschlag der Comptes rendus, welcher die Namen der Städte des französischen In- und Auslandes trägt, wo man auf das Blatt abonniren kann, Metz, Strassburg und Mühlhausen noch immer als Städte französischer Departements aufgeführt sind."

Leipzig, den 10. Februar 1872.

Der Akademie der Wissenschaften
ergebenst
Dr. H. Kolbe,
Professor der Chemie an der Universität Leipzig.

Die Akademie hat diesen Brief keiner Beachtung gewürdigt; auch figuriren Metz, Strassburg und Mühlhausen in den Comptes rendus nach wie vor als französische Städte.

Man darf auf die Ausrede gefasst sein, das Verzeichnen der Plätze des französischen In- und Auslandes, wo man auf die Comptes rendus abonniren kann, geschehe nicht von der Akademie, sondern vom Verleger jener Berichte. Das ist gewiss richtig. Aber wenn dieselbe Akademie, welche Strassburg noch im Jahre 1872 im Departement Bas-Rhin und Logelbach im Departement Haut-Rhin liegen lässt, dem Verleger ihrer Comptes rendus gestattet, dass er Metz, Strassburg und Mühlhausen als französische Städte aufführt, so nimmt sie damit mindestens die Hälfte der Verantwortlichkeit und einen Theil der daran haftenden Lächerlichkeit auf sich.

Leipzig, den 22. März 1872.

H. Kolbe.

Digitized by Google

Ueber einige Derivate der Uramidobenzoësäure;

von

Peter Griess.

(Gelesen in der Royal Society, London 22. Febr. 1872.)

Die von mir mit dem Namen Uramidobenzoësäure bezeichnete Säure, welche ich vor einiger Zeit kurz beschrieben habe[1]), ist nach der Formel $C_8H_8N_2O_3$ zusammengesetzt. Ich erhielt dieselbe zuerst aus der basischen Verbindung $C_{10}H_{12}N_2O_3$ (welch' letztere, neben andern Producten, bei der Einwirkung von Cyan auf eine alkoholische Lösung von Amidobenzoësäure entsteht), nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_{10}H_{12}N_2O_3}_{\text{Basische Verbindung.}} + H_2O = \underbrace{C_8H_8N_2O_3}_{\text{Uramidobenzoësäure.}} + \underbrace{C_2H_6O}_{\text{Alkohol.}}$$

Die Uramidobenzoësäure entsteht auch, wie ich später gefunden habe[2]), beim vorsichtigen Zusammenschmelzen von Harnstoff und Amidobenzoësäure, welche Bildungsweise sich wie folgt versinnlichen lässt:

$$\underbrace{C_7H_7NO_2}_{\text{Amidobenzoësäure.}} + \underbrace{COH_4N_2}_{\text{Harnstoff.}} = \underbrace{C_8H_8N_2O_3}_{\text{Uramidobenzoësäure.}} + \underbrace{NH_3}_{\text{Ammoniak.}}$$

Eine dritte Darstellungsweise der Uramidobenzoësäure, und zwar die zweckmässigste, ist von Menschutkin aufgefunden worden. Sie beruht auf der wechselseitigen Zersetzung wässriger Lösungen von cyansaurem Kalium und salzsaurer Amidobenzoësäure, welche in nachstehender Weise statt findet:

$$\underbrace{C_7H_7NO_2, HCl}_{\text{Salzsäure-Amidobenzoësäure.}} + \underbrace{CNOKa}_{\text{Cyansaures Kalium}} = \underbrace{C_8H_8N_2O_3}_{\text{Uramidobenzoësäure.}} + \underbrace{KaCl}_{\text{Chlorkalium.}}$$

Menschutkin hat seine Säure unter dem Namen Oxybenzuraminsäure beschrieben;[3]) ich habe mich aber

[1]) Zeitschr. Chem. 1868, 389.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 1869, 47.

[3]) Zeitschr. Chem. 1868, 275.

Digitized by Google

durch vergleichende Versuche überzeugt, dass dieselbe mit meiner Uramidobenzoësäure identisch ist.

Bezüglich der Eigenschaften der Uramidobenzoësäure, begnüge ich mich, auf meine früher darüber gemachten Angaben, sowie auch auf die Beschreibung dieser Säure von Menschutkin, (welcher sich auch über deren Constitution ausgesprochen hat,) zu verweisen. Besonders ausgezeichnet ist die Uramidobenzoësäure durch die grosse Anzahl von Abkömmlingen, welche sie zu liefern im Stande ist, in welcher Beziehung sie nur von wenig Verbindungen übertroffen wird. Es ist meine Absicht, mehrere dieser Derivate im Nachfolgenden kurz zu beschreiben.

Einwirkung von starker Salpetersäure auf Uramidobenzoësäure.

Wird die von Krystallwasser befreite Uramidobenzoësäure in rauchende Salpetersäure, die man vorher durch Erhitzen von salpetriger Säure befreit hat, unter guter Abkühlung, nach und nach eingetragen, so wird sie in reichlicher Menge und ohne Gasentwicklung gelöst. Ueberlässt man die Lösung nach eingetretener Sättigung ungefähr eine Stunde lang sich selbst, und giesst man dieselbe darauf, mit Vermeidung von Erwärmung, in eine grosse Menge kaltes Wasser, so entsteht ein gelblich-weisser krystallinischer Niederschlag in reichlicher Menge. Derselbe zeigt den Charakter einer starken Säure. Er ist in Alkohol und besonders in Aether schon in der Kälte leicht löslich, und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in gelblich-weissen Nadeln, welche nach der Formel $C_8H_6N_4O_7$ zusammengesetzt sind. Trotz ihrer scheinbaren Gleichartigkeit sind die erhaltenen Krystalle jedoch keineswegs homogen, sie bestehen vielmehr, wie ich mich zur Genüge überzeugt habe, aus drei verschiedenen Säuren, welchen aber sämmtlich die angeführte Formel $C_8H_6N_4O_7$ zukommt, wonach sich dieselben also als isomere Dinitrouramidobenzoësäuren auffassen lassen:

$$C_8H_6N_4O_7 = C_8H_6(NO_2)_2N_2O_3.$$

Digitized by Google

Obwohl es mir, in Folge der sehr grossen Aehnlichkeit, welche diese Säuren unter einander zeigen, bisher nicht gelungen ist, dieselben vollständig von einander zu trennen, so lassen doch die im Nachfolgenden aufgeführten Thatsachen über die Richtigkeit der eben ausgesprochenen Ansicht bezüglich der Natur derselben keinen Zweifel.

Zersetzung der isomeren Dinitrouramidobenzoësäuren durch wässriges Ammoniak in der Siedhitze.

Wird das vorerwähnte Gemisch der drei isomeren Dinitrosäuren in verdünntem wässrigem Ammoniak gelöst und die Lösung dann längere Zeit im Sieden erhalten, so tritt Zersetzung ein, in Folge dessen drei neue isomere Säuren von der Formel $C_8H_7N_3O_5$ gebildet werden, wie durch folgende Gleichung versinnlicht wird:

$$\underbrace{C_8H_6N_4O_7}_{\text{Isomere Dinitrosäuren.}} + H_2O = \underbrace{C_8H_7N_3O_5}_{\text{Neue isomere Säuren.}} + \underbrace{NHO_3}_{\text{Salpetersäure.}}$$

Betrachtet man die Zusammensetzung dieser neuen isomeren Säuren etwas genauer, so ergiebt sich, dass sich dieselben als Mononitrouramidobenzoësäuren auffassen lassen:

$$C_8H_7N_3O_5 = C_8H_7(NO_2)N_2O_3,$$

welche Betrachtungsweise auch in ihrem chemischen Verhalten Bestätigung findet. Was die Trennung dieser drei neuen isomeren Säuren anlangt, so beruht dieselbe im Wesentlichen auf der verschiedenen Löslichkeit ihrer Bariumsalze in Wasser. Man verfährt dabei in folgender Weise. Nachdem man die verdünnte ammoniakalische Lösung des rohen Gemisches der Dinitrouramidobenzoësäuren ungefähr eine Stunde lang im Kochen erhalten hat, ist die Umsetzung derselben als beendet anzusehen. Versetzt man nun die heisse Lösung mit Chlorbarium in hinreichender Menge, so scheidet sich beim Erkalten eine beträchtliche Quantität nadelförmiger Krystalle ab, welche das Bariumsalz einer der neuen isomeren Säuren, welche ich β Nitrouramidobenzoësäure nennen will, darstellen. Trennt man diese Krystalle von

Digitized by Google

der Mutterlauge und dampft man letztere darauf ein, so beginnt, sobald die Concentration ziemlich weit fortgeschritten ist, die Ausscheidung eines andern Salzes, dessen Menge sich bedeutend vermehrt, wenn man die Flüssigkeit über Nacht der Ruhe überlässt. Das so erhaltene Salz ist von weissgelber Farbe und erscheint dem blossen Auge amorph, bei mikroskopischer Betrachtung aber erweist es sich aus sehr kleinen Nädelchen bestehend. Die demselben entsprechende Säure möge als α Nitrouramidobenzoësäure bezeichnet werden.

Um das Bariumsalz der dritten Nitrosäure, welche ich als γ Nitrouramidobenzoësäure unterscheiden möchte, zu erhalten, wird die von dem vorher erwähnten Salze abfiltrirte Mutterlauge auf dem Wasserbade bis beinahe zur Trockene eingedampft, darauf die erhaltene Salzmasse mit kaltem Wasser gewaschen[1]) und der Rückstand dann durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, wobei man längeres Kochen vermeiden muss, weiter gereinigt. Das so erhaltene Salz krystallisirt in undeutlichen, meist warzenförmig vereinigten hellgelben Blättchen. Was die Abscheidung dieser drei neuen isomeren Nitrosäuren aus ihren Bariumsalzen anlangt, so geschieht das einfach dadurch, dass man die letztere in heisser wässriger Lösung mit Salzsäure zersetzt, worauf beim Erkalten die neuen Säuren sofort in Krystallen niederfallen.

α Nitrouramidobenzoësäure $C_8H_7(NO_2)N_2O_3$.

Sie krystallisirt in hellgelben Nadeln oder in schmalen Blättchen, welche schwer in heissem und sehr schwer in kaltem Wasser löslich sind. Von heissem Alkohol wird sie leicht aufgenommen, von Aether dagegen nur sehr wenig. Ihre Salze sind meistens schwer löslich und nach der allgemeinen Formel $C_8H_6(NO_2)N_2O_3$, M′ zusammengesetzt.

---

[1]) In dem wässrigen Auszug findet sich neben Chlorammonium und Chlorbarium auch noch ein in gelbrothen Nadeln krystallisirendes Bariumsalz, auf welches ich jedoch erst später etwas näher zurückkommen werde.

Digitized by Google

β Nitrouramidobenzoësäure $C_8H_7(NO_2)N_2O_3$.

Diese Säure krystallisirt aus heissem Wasser, in welchem sie nur sehr schwer löslich ist, in sehr feinen, hellgelben Nadeln, nicht unähnlich ihrem oben beschriebenen Bariumsalze. In kaltem Wasser ist sie so gut wie unlöslich, von kochendem Alkohol aber wird sie ziemlich leicht aufgenommen. Sie ist wie die vorher beschriebene Säure einbasisch.

γ Nitrouramidobenzoësäure $C_8H_7(NO_2)N_2O_3$.

Diese Säure wird in kleinen, gelben, in allen neutralen Lösungsmitteln sehr schwer löslichen Blättchen erhalten. Sie ist ebenfalls einbasisch. Fast alle ihre Salze sind in Wasser leichter löslich, als die entsprechenden Salze der übrigen isomeren Säuren. Vor allem aber ist diese Säure durch die folgende Zersetzung ausgezeichnet. Wird dieselbe nämlich mit Wasser längere Zeit zum Kochen erhitzt, so geht sie allmählich in Lösung, wobei sie wie nachstehend gespalten wird:

$$C_8H_7N_3O_5 + H_2O = C_7H_6N_2O_4 + CO_2 + NH_3.$$

Die so entstehende neue Verbindung $C_7H_6N_2O_4$ ist ebenfalls eine Säure, welche ich weiter unten genauer beschreiben werde.

Ganz dieselbe Zersetzung erleiden auch die Salze der in Rede stehenden Nitrosäure. Die S. 230, Anmerkung, erwähnten rothgelben Nadeln stellen das Bariumsalz der Säure $C_7H_6N_2O_4$ dar, welches auf diese Weise gebildet wurde.

Einwirkung von Zinn- und Salzsäure auf die isomeren Nitrouramidobenzoësäuren.

Wird α Nitrouramidobenzoësäure mit Zinn- und Salzsäure erwärmt, so erfolgt Reduction in gewöhnlicher Weise, wobei α Amidouramidobenzoësäure von der Formel $C_8H_9N_3O_3 = C_8H_7(NH_2)N_2O_3$ gebildet wird. Diese neue Amidosäure krystallisirt in Blättchen, welche in der Regel von grauweisser Farbe sind. Sie ist selbst in kochendem Wasser schwer löslich, noch weniger in kochendem

Digitized by Google

Alkohol und fast unlöslich in Aether. Ihr Silbersalz ist ein weisser, unlöslicher Niederschlag von der Zusammensetzung $C_8H_8N_3O_3$, Ag. Ihre Salzsäureverbindung, welche in Blättchen krystallisirt, besitzt die Formel $C_8H_9N_3O_3$, HCl und ist besonders durch ihre grosse Schwerlöslichkeit selbst in sehr verdünnter Salzsäure ausgezeichnet. Wird dieselbe in verdünnter wässriger Lösung mit salpetrigsaurem Natron versetzt, so scheidet sich eine in Nadeln krystallisirende in Salzsäure lösliche Azoverbindung aus.

Behandelt man β Nitrouramidobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure, so wird auch sie in eine Amidosäure von der Formel $C_8H_7(NH_2)N_2O_3$ übergeführt, allein die letztere ist, wie zu erwarten stand, mit der vorerwähnten Amidosäure nur isomer. Diese neue Säure, welche ich als β Amidouramidobenzoësäure unterscheide, krystallisirt in zarten, weissen, in heissem Wasser ziemlich schwer und in kaltem sehr schwer löslichen Blättchen. Merkwürdiger Weise besitzt dieselbe nicht die Fähigkeit, mit Säure in Verbindung treten zu können, mit den Basen aber bildet sie Salze, welche nach der allgemeinen Formel $C_8H_8N_3O_3$, M′ zusammengesetzt sind. Ihr Silbersalz ist ein weisser krystallinischer Niederschlag.

Besonders ist diese neue Amidosäure durch ihre Unbeständigkeit ausgezeichnet. Kocht man dieselbe nämlich mit Salzsäure oder Barytwasser, so wird sie sofort nach folgender Gleichung zersetzt:

$$\underbrace{C_8H_9N_3O_3}_{\beta\text{ Amidouramido-benzoësäure.}} = \underbrace{C_8H_6N_2O_3}_{\text{Neue Säure.}} + \underbrace{NH_3}_{\text{Ammoniak.}}$$

Die so entstandene neue Säure $C_8H_6N_2O_3$ setzt sich in kleinen, weissen körnigen Krystallen ab, welche von allen den gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie gar nicht aufgenommen werden. Mit Ammoniak verbindet sie sich zu einem sehr charakteristischen, in schwer löslichen langen Nadeln krystallisirenden Salze. Versetzt man ihre heisse ammoniakalische Lösung mit Chlorbarium, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem aus weissen Nadeln bestehenden Krystallbrei. Das so erhaltene und

Digitized by Google

zwischen Fliesspapier getrocknete Salz ist nach der Formel $(C_8H_5N_2O_3)_2$, Ba + 4 H_2O zusammengesetzt. Was die Constitution dieser Säure anlangt, so will ich hier nur anführen, dass ich geneigt bin, sie als Amidobenzoësäure zu betrachten, in welcher 1 Atom Wasserstoff durch das Radikal (CO)N vertreten ist:

$$C_8H_6N_2O_3 = C_7H_4(NH_2)((CO)N)O_2.$$

In Uebereinstimmung mit dieser Ansicht möchte ich sie als β Amidocarboxamidobenzoësäure bezeichnen.

Was das Verhalten der γ Nitrouramidobenzoësäure bei Einwirkung von Zinn und Salzsäure anbelangt, so zeigt sich diese Säure verschieden von den beiden andern ihr isomeren Nitrosäuren, indem sie dabei keine Amidouramidobenzoësäure liefert, sondern sofort eine tiefer eingreifende Zersetzung erleidet, wie sich durch folgende Gleichung versinnlichen lässt.

$$\underbrace{C_8H_7N_3O_5}_{\gamma\text{ Nitrouramido-benzoësäure.}} + H_6 = \underbrace{C_8H_6N_2O_3}_{\text{Neue Säure.}} + NH_3 + H_2O.$$

Die neue Säure $C_8H_6N_2O_3$, welche so entsteht, krystallisirt in weissen mikroskopischen Nadeln, welche sowohl in Wasser, als auch in Alkohol und Aether fast vollkommen unlöslich sind. Wie man sieht, hat sie dieselbe Zusammensetzung wie die vorher beschriebene Amidocarboxamidobenzoësäure, allein sie ist damit keineswegs identisch, wie ich durch vergleichende Versuche festgestellt habe. Ich möchte sie mit dem Namen γ Amidocarboxamidobenzoësäure belegen.

Ueber die Einwirkung von starker Salpetersäure auf die isomeren Nitrouramidobenzoësäuren.

Im Eingange dieser Notiz habe ich erwähnt, dass das bei Einwirkung von starker Salpetersäure auf Uramidobenzoësäure erhaltene Product ein Gemisch von drei isomeren Dinitrouramidobenzoësäuren sei, deren Trennung aber, in Folge ihrer sehr grossen Aehnlichkeit mit einander, nicht wohl bewerkstelligt werden könne. Man kann

Digitized by Google

aber diese isomeren Dinitrosäuren leicht im reinen Zustande erhalten, wenn man bei deren Darstellung von den vorher beschriebenen Nitrouramidobenzoësäuren ausgeht, indem jede der letzteren beim Auflösen in rauchender, von salpetriger Säure freien Salpetersäure, in die entsprechende Dinitrouramidobenzoësäure übergeführt wird. Verdünnt man hernach die salpetersauren Auflösungen mit Wasser, so werden diese Dinitrosäuren alsbald krystallinisch abgeschieden. Aus den folgenden Angaben ist die grosse Aehnlichkeit derselben etwas näher ersichtlich.

α Dinitrouramidobenzoësäure $C_8H_6(NO_2)_2N_2O_3$.

Sie krystallisirt in gelblich weissen Nadeln, welche sehr schwer in kaltem Wasser, aber sehr leicht löslich in Alkohol und Aether sind. Selbst ihre sehr verdünnte ammoniakalische Lösung giebt beim Versetzen mit Chlorbarium einen hellgelben Niederschlag, der aus sehr kleinen Wärzchen besteht, die ihrerseits wiederum aus mikroskopischen Nädelchen oder Blättchen zusammengesetzt sind.

β Dinitrouramidobenzoësäure $C_8H_6(NO_2)_2N_2O_3$.

Sie zeigt dieselbe Krystallform wie die vorher erwähnte Säure, der sie auch in ihren Löslichkeitsverhältnissen sehr gleicht; jedoch scheint sie in Alkohol und Aether etwas schwerer löslich zu sein. Ihr Bariumsalz ist ein gelbgrüner amorpher Niederschlag.

γ Dinitrouramidobenzoësäure $C_8H_6(NO_2)_2N_2O_3$.

Diese Säure krystallisirt in gelblich weissen Blättchen oder Nadeln, die sich gegen Lösungsmittel ganz wie die entsprechende α Säure verhalten. Ihr Bariumsalz ist etwas leichter löslich, als diejenigen der beiden zuvor aufgeführten Säuren, und wird in langen feinen gelben Nadeln erhalten, wenn man die nicht zu verdünnte ammoniakalische Lösung der Säure mit Chlorbarium versetzt.

Dass diese drei isomeren Dinitrouramidobenzoësäuren, wenn man deren ammoniakalische Lösungen längere Zeit zum Kochen erhitzt, auch wieder rückwärts in die ent-

Digitized by Google

sprechenden Mononitrosäuren übergeführt werden, ist selbstverständlich, sobald man sich der oben beschriebenen Zersetzung erinnert, welche das Gemisch dieser Säuren unter denselben Bedingungen erleidet. Ich will die Gleichung, nach welcher diese Rückbildungen statt finden, noch einmal hier anführen:

$$\underbrace{C_8H_6N_4O_7}_{\substack{\alpha\\\beta\\\gamma}\text{ Dinitrouramidobenzoësäure.}} + H_2O = \underbrace{C_8H_7N_3O_5}_{\substack{\alpha\\\beta\\\gamma}\text{ Nitrouramidobenzoësäure.}} + \underbrace{NHO_3}_{\text{Salpetersäure.}}$$

Zersetzung der isomeren Dinitrouramidobenzoësäuren beim Kochen ihrer wässrigen Lösungen.

Sämmtliche drei Dinitrosäuren werden beim längeren Sieden ihrer wässrigen Lösungen unter Gasentwicklung zersetzt, wobei aus jeder derselben eine neue Säure von der Formel $C_7H_6N_2O_4$ entsteht. Ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften gemäss können diese drei neuen Säuren als isomere Mononitroderivate der Amidobenzoësäure betrachtet werden:

$$C_7H_6N_2O_4 = C_7H_4(NO_2)(NH_2)O_2.$$

Ihre Bildung lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\underbrace{C_8H_6N_4O_7}_{\text{Isomere Dinitrouramidobenzoësäuren.}} = \underbrace{C_7H_6N_2O_4}_{\text{Isomere Nitroamidobenzoësäuren.}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlensäure.}} + \underbrace{N_2O}_{\text{Stickoxydul.}}$$

Die auf diese Weise aus der α Dinitrouramidobenzoësäure entstehende Säure, welche ich mit dem Namen α Nitroamidobenzoësäure bezeichne, krystallisirt in gelben Nadeln oder auch in Prismen, welche ziemlich schwer in heissem und sehr schwer in kaltem Wasser löslich sind, von heissem Alkohol leicht und von Aether nur sehr wenig aufgenommen werden. Ihr Bariumsalz bildet gelbrothe, schon in kaltem Wasser sehr leicht lösliche Nadeln. Lufttrocken ist es nach der Formel $(C_7H_5N_2O_4)_2, Ba + 3H_2O$ zusammengesetzt.

Digitized by Google

β Nitroamidobenzoësäure[1]) nenne ich die, durch die in Rede stehende Reaction aus der β Dinitrobenzoësäure erhaltene Säure. Dieselbe ist auch in kochendem Wasser nur sehr schwer löslich, ziemlich leicht löslich aber in kochendem Alkohol, aus welchem sie beim Erkalten in bündelförmig vereinigten, gelbrothen glänzenden Nadeln oder schmalen Blättchen krystallisirt. Aus kochendem Wasser ausgeschieden, erscheinen die Krystalle mehr nadelförmig. Beim gelinden Erhitzen sublimirt die trockene Säure, ohne vorher zu schmelzen, in glänzenden rhombischen Blättchen. Ihr Bariumsalz bildet grosse gelbrothe, oft sehr gut ausgebildete Prismen, die schwer in heissem und sehr schwer in kaltem Wasser löslich sind. Lufttrocken hat es die Zusammensetzung $(C_7H_5N_2O_4)_2$, Ba + 2 H_2O. Das Krystallwasser wird erst gegen 190° vollständig ausgetrieben.

Was die beim Kochen der wässrigen Lösung von γ Dinitrouramidobenzoësäure entstehende γ Nitroamidobenzoësäure[2]) anlangt, so ist dieselbe von den beiden vorhergehenden ihr isomeren Säuren besonders dadurch ausgezeichnet, dass sie nicht allein in heissem Wasser, sondern auch in Alkohol und Aether, und zwar in den beiden letztern, schon in der Kälte sehr leicht löslich ist. Sie krystallisirt in dicken gelben Nadeln oder Säulen, die beim Erhitzen zu einem rothbraunen Oele schmelzen, das sich in höherer Temperatur unter Verpuffung und Bildung eines gelben Rauches zersetzt. Ihr Bariumsalz bildet rothgelbe Nadeln, die selbst von kaltem Wasser sehr leicht aufgenommen werden und zwischen Filtrirpapier getrocknet nach der Formel $(C_7H_5N_2O_4)_2$, Ba + 7 H_2O zusammengesetzt sind.

---

[1]) Ich finde es nöthig zu erwähnen, dass ich diese und die nachfolgende Säure, sowie auch einige Derivate beider, schon vor ein paar Jahren (Ber. Berl. chem. Ges. 1869. 435) kurz beschrieben habe.

[2]) Dass sich diese Säure auch bildet, wenn man γ Nitrouramidobenzoësäure mit Wasser längere Zeit zum Kochen erhitzt, wurde bereits S. 231 erwähnt.

Digitized by Google

Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf die isomeren Nitroamidobenzoësäuren.

Werden die isomeren Nitroamidobenzoësäuren mit Zinn und Salzsäure gelinde erwärmt, so werden sie zu entsprechenden Diamidosäuren reducirt, nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_7H_4(NO_2)(NH_2)O_2}_{\left.\begin{matrix}\alpha\\\beta\\\gamma\end{matrix}\right\}\text{Nitroamidobenzoë-säure.}} + H_6 = \underbrace{C_7H_4(NH_2)_2O_2}_{\left.\begin{matrix}\alpha\\\beta\\\gamma\end{matrix}\right\}\text{Diamidobenzoë-säure.}} + 2H_2O.$$

Bezüglich der Trennung dieser neuen Diamidosäuren von dem gleichzeitig gebildeten Chlorzinn und deren Reindarstellung, bemerke ich nur, dass man dabei nach den bekannten Methoden verfährt.

α Diamidobenzoësäure $C_7H_8N_2O_2 = C_7H_4(NH_2)_2O_2$. Aus kochendem Wasser, in welchem sie sehr schwer löslich ist, krystallisirt dieselbe in sehr kleinen, aber stets wohl ausgebildeten, etwas grau gefärbten, kurzen Prismen, die auch von Alkohol und Aether nur sehr schwer aufgenommen werden. Besonders ausgezeichnet ist dieselbe auch durch die grosse Schwerlöslichkeit ihres, in weissen Nadeln krystallisirenden schwefelsauren Salzes, welches nach der Formel $C_7H_8N_2O_2$, SH_2O_4 zusammengesetzt ist.

β Diamidobenzoësäure. Diese Säure krystallisirt in undeutlichen, schwach gelblich gefärbten Blättchen, die ziemlich leicht löslich sind in heissem Wasser und sehr schwer in kaltem. Ihr schwefelsaures Salz ist nach der Formel $(C_7H_8N_2O_2)_2$, SH_2O_4 zusammengesetzt, und ist ebenfalls in heissem Wasser sehr schwer, obwohl nicht ganz so sehr schwer löslich, wie dasjenige der zuvor beschriebenen Säure. Aus der kochend gesättigten Lösung wird es beim Erkalten fast vollständig wieder abgeschieden in zarten, fast eirunden, weissen glänzenden Blättchen.

γ Diamidobenzoësäure. Sie krystallisirt in gelblichweissen langen Nadeln, die sich, was ihre Löslichkeit anlangt, den vorher beschriebenen Diamidosäuren sehr ähnlich verhalten. Das schwefelsaure Salz derselben scheint fast ebenso schwer löslich zu sein, wie das entsprechende

Digitized by Google

Salz der α Diamidosäure und bildet weisse, sechsseitige Tafeln oder Säulen, die im lufttrockenen Zustande nach der Formel $(C_7H_8N_2O_2)_2$, $SH_2O_4 + 1^1/_2 H_2O$ zusammengesetzt sind. Versetzt man die verdünnte salzsaure Lösung dieser Säure mit Eisenchlorid, so entsteht sofort ein braunrother, kaum krystallinischer Niederschlag, welcher eine neue Säure darstellt, die ich jedoch noch nicht näher untersucht habe.

Einwirkung von salpetriger Säure auf die isomeren Diamidobenzoësäuren.

Bezüglich dieser Reaction zeigt sich zwischen der α Diamidobenzoësäure einerseits und der β- und γ Diamidobenzoësäure andererseits, ein bemerkenswerther Unterschied.

Wird α Diamidobenzoësäure mit einer zur Lösung derselben unzureichenden Menge warmer, ziemlich verdünnter Salzsäure behandelt, nach dem Erkalten dann von der ungelöst gebliebenen Diamidosäure abfiltrirt und das Filtrat darauf mit einer Lösung von salpetrigsaurem Natron versetzt, so erstarrt bald Alles zu einem gelben Krystallbrei. Nachdem man die Krystalle von der Mutterlauge befreit hat, genügt es, sie einmal aus kochendem Wasser, in welchem sie ziemlich leicht löslich sind, umzukrystallisiren, um sie vollständig rein zu erhalten. Sie bilden lange Nadeln oder schmale Blättchen, die durch lange fortgesetztes Kochen ihrer wässrigen Lösung, unter Bildung einer braunen amorphen Substanz, allmählich zersetzt werden, und welche beim Erhitzen im trockenen Zustande explosionsartig verpuffen. Merkwürdigerweise besitzt diese Verbindung gar keine sauren Eigenschaften, sie wird weder von Ammoniak, noch von Kalilauge aufgenommen, wohl aber von Mineralsäuren, mit denen sie sich zu wohl krystallisirenden Salzen verbindet. Ihr salzsaures Salz krystallisirt in leicht löslichen sechsseitigen Blättchen. Leider bin ich bis jetzt noch nicht im Stande gewesen, die Zusammensetzung dieser basischen Verbindung mit Sicherheit zu ermitteln; ich glaube jedoch aus

Digitized by Google

einer Goldbestimmung ihres Golddoppelsalzes (welches in dunkelgelben Nadeln krystallisirt) schliessen zu müssen, dass dieselbe nach der Formel $C_{14}H_{13}N_5O_4$ zusammengesetzt ist, und dass ihre Bildung demgemäss nach folgender Gleichung statt findet:

$$\underbrace{2\,(C_7H_8N_2O_2)}_{\alpha\text{ Diamidobenzoësäure.}} + \underbrace{NHO_2}_{\text{Salpetrige Säure.}} = \underbrace{C_{14}H_{13}N_5O_4}_{\text{Neue Verbindung.}} + H_2O$$

Sobald mir wieder Material zur Verfügung steht, soll auch diese Lücke ausgefüllt werden.

Lässt man das salpetrigsaure Natron, anstatt wie vorher angegeben, in Gegenwart von freier Salzsäure auf α Diamidobenzoësäure einwirken, so wird diese basische Verbindung nicht gebildet. In diesem Falle beobachtet man anfänglich nur eine lebhafte Stickstoffentwicklung und erst nach einiger Zeit wird aus der gelben Flüssigkeit eine rothbraune amorphe Säure ausgeschieden.

Ganz anders ist das Verhalten der beiden anderen isomeren Diamidobenzoësäuren unter den angegebenen Bedingungen. Vermischt man nämlich selbst deren verhältnissmässig sehr verdünnte salzsaure Lösungen, einerlei ob dieselben überschüssige Salzsäure enthalten oder nicht, mit der Lösung eines salpetrigsauren Salzes, so werden alsbald entsprechende Azosäuren krystallinisch abgeschieden. Die so aus der β Diamidobenzoësäure entstehende Azosäure krystallisirt in kurzen weissen Nadeln, die sehr schwer in heissem und nur spurenweise in kaltem Wasser löslich sind. Beim Erhitzen schmilzt sie unter Schwärzung, wobei ein kleiner Theil sublimirt, während sich der grösste Theil unter Bildung einer schwer verbrennlichen Kohle zersetzt. Die Zusammensetzung dieser Säure entspricht der Formel $C_7H_5N_3O_2$. Ihr Bariumsalz krystallisirt in sehr feinen weissen Nadeln, welche leicht in heissem und schwer in kaltem Wasser löslich sind, und welchen im lufttrockenen Zustande die Formel $(C_7H_4N_3O_2)_2$, $Ba + 4H_2O$ zukommt.

Ganz verschieden von dieser Säure, jedoch damit isomer, ist die auf die angegebene Art aus der γ Diamido-

Digitized by Google

benzoësäure entstehende Azosäure. Diese krystallisirt in langen haarfeinen seideglänzenden weissen Nadeln, die beim Trocknen filzartig zusammenschrumpfen und welche von kochendem Wasser etwas leichter aufgenommen werden, als die vorhergehende Säure. Sie schmilzt beim Erhitzen unter theilweiser Sublimation zu einem gelblichen Oele, das sich in höherer Temperatur unter schwacher Verpuffung zersetzt. Das Bariumsalz derselben krystallisirt in weissen Nadeln, die in kochendem Wasser ziemlich schwer, in kaltem sehr schwer löslich sind, und dessen Zusammensetzung im lufttrockenen Zustande durch die Formel $(C_7H_4N_3O_2)_2$, Ba + 2 H_2O ausgedrückt wird.

Die Bildung dieser beiden Azosäuren kann durch folgende Gleichung versinnlicht werden:

$$\underbrace{C_7H_8N_2O_2}_{\beta\gamma\text{ Diamido-benzoësäure.}} + \underbrace{NHO_2}_{\text{Salpetrige Säure.}} = \underbrace{C_7H_5N_3O_2}_{\beta\gamma\text{ Azosäure.}} + H_2O$$

Ich will noch anführen, dass beide Säuren Krystallwasser enthalten, welches bei 100° ausgetrieben wird. Besonders bemerkenswerth ist auch noch die grosse Beständigkeit derselben, in welcher Hinsicht sie von den meisten andern Azoverbindungen eine auffallende Verschiedenheit zeigen.

Schliesslich möchte ich auch noch darauf aufmerksam machen, dass bereits drei andere Verbindungen von derselben Formel bekannt sind. Es sind dieses die von mir als Diazobenzoësäureimid, Diazodracylsäureimid und Diazosalylsäureimid bezeichneten Körper, welche ich durch Einwirkung von Ammoniak auf die Perbromide der bezüglichen Diazosäuren erhielt[1]) nach folgender Gleichung:

$$C_7H_4N_2O_2, HBr, Br_2 + 4\,NH_3 = C_7H_5N_3O_2 + 3\,NH_4Br.$$

Die letztern Körper bilden zwar ebenfalls mit Metallen salzartige Verbindungen, in fast allen anderen Beziehungen jedoch, so namentlich auch, was deren Umsetzungen anbelangt, sind sie von den vorher erwähnten

[1]) Zeitschr. Chem. 1867, 164.

Digitized by Google

Azosäuren durchaus verschieden und besitzen deshalb sicher eine ganz andere Constitution.

Zersetzung der isomeren Diamidobenzoësäuren in höherer Temperatur.

Unterwirft man die isomeren Diamidobenzoësäuren in einer Retorte der trockenen Destillation, so wird jede derselben unter Kohlensäureentwicklung und Bildung eines gelben Oeles, das aber schon im Retortenhalse krystallinisch erstarrt, gespalten, nach folgender Gleichung:

$$C_8H_8N_2O_2 = C_6H_8N_2 + CO_2.$$

Die so aus der α Diamidobenzoësäure entstehende Verbindung $C_6H_8N_2$ ist ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser und krystallisirt daraus in schwach röthlich gefärbten Blättchen, die bei 140° schmelzen. Sie zeigt den Charakter einer Base und bildet mit den Mineralsäuren sehr gut krystallisirende Salze. Man sieht, dass die Zusammensetzung dieser Salze dieselbe ist, wie diejenige der von Hofmann beschriebenen Phenylendiamine[1]) $C_6H_8N_2 = C_6H_4(NH_2)_2$, und in der That lassen auch die angeführten Eigenschaften derselben keinen Zweifel darüber, dass sie identisch ist mit einem der letztern und zwar mit demjenigen, welches er durch Reduction des aus substituirten Aniliden dargestellten Nitroanilins erhielt. Verschieden, sowohl von dieser Base als auch von dem Phenylendiamin, welches nach Hofmann durch Reduction des Dinitrobenzols entsteht, ist die bei der trockenen Destillation von β Diamidobenzoësäure entstehende Verbindung $C_6H_8N_2$. Sie ist leicht löslich in heissem Wasser und krystallisirt daraus in weissen, oder in der Regel etwas röthlich gefärbten, rechtwinklig vierseitigen Täfelchen oder Blättchen, welche bei 99° schmelzen und deren Siedepunkt bei 252° liegt. Auch diese Verbindung hat die Eigenschaften einer Base und muss als eine neue

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 12, 639.

Digitized by Google

Modification des Phenylendiamins[1]) betrachtet werden. Ihr schwefelsaures Salz krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, welche im lufttrocknen Zustande nach der Formel $C_6H_4(NH_2)_2$, $SH_2O_4 + 1^1/_2\ H_2O$ zusammengesetzt sind und deren Krystallwasser etwas über 100° leicht abgegeben wird. Das Platinsalz dieser Base wird als ein aus braunrothen Nädelchen bestehender Niederschlag erhalten. Versetzt man die salzsaure Lösung derselben mit einer Lösung von Eisenchlorid, so scheiden sich alsbald rubinrothe Nadeln aus, welche das salzsaure Salz einer neuen Base sind. Im freien Zustande bildet die letztere hochgelbe mikroskopische Nädelchen, welche in allen neutralen Lösungsmitteln fast vollständig unlöslich sind. Ich habe Grund zu vermuthen, dass derselben die Formel $C_{12}H_{10}N_4$ zukommt und dass sie nach folgender Gleichung entsteht

$$\underbrace{2\,(C_6H_8N_2)}_{\text{Neues Phenylendiamin.}} + O_3 = \underbrace{C_{12}H_{10}N_4}_{\text{Neue Base.}} + 3\,H_2O.$$

Da man nach dem Vorhergehenden verschiedene Phenylendiamine erhält, je nachdem man die α- oder β Diamidobenzoësäure der trockenen Destillation unterwirft, so hatte ich mit Sicherheit erwartet, dass auch der γ Diamidobenzoësäure ein bestimmtes Phenylendiamin entsprechen und dass dieses mit demjenigen, welches sich vom Dinitrobenzol ableitet, identisch sein würde. Merkwürdiger Weise ist dieses aber nicht der Fall, sondern das bei der trockenen Destillation der γ Diamidobenzoësäure entstehende Phenylendiamin ist dasselbe, wie dasjenige, welches unter denselben Bedingungen aus der β Diamidobenzoësäure erhalten wird.

Besonders charakteristische Verschiedenheiten bieten die nunmehr bekannten drei isomeren Phenylendiamine in ihren Schmelz- und Siedepunkten dar, welche ich deshalb des letzteren Vergleichs halber hier neben einander stelle:

---

[1]) Dieses neuen Phenylendiamins wurde schon früher in diesem Journale (3, 143) Erwähnung gethan. Der besseren Uebersicht wegen habe ich es vorgezogen, das dort Gesagte noch einmal hier anzuführen.

Digitized by Google

	Schmelzpunkte	Siedepunkte
Phenylendiamin aus Nitroacetanilid und aus α Diamidobenzoësäure	140	267
Phenylendiamin aus β- und γ Diamidobenzoësäure	99	252
Phenylendiamin aus Dinitrobenzol	63	287

Ich habe bis jetzt unerwähnt gelassen, dass neben den im Obigen beschriebenen drei isomeren Diamidobenzoësäuren noch eine vierte Säure von gleicher Zusammensetzung existirt. Es ist dieses die schon längst bekannte, zuerst von Voit beobachtete[1]) und später von mir genauer beschriebene Diamidobenzoësäure, welche durch Reduction der gewöhnlichen Dinitrobenzoësäure mit Schwefelwasserstoff oder Zinn und Salzsäure erhalten wird. Für diese Säure möchte ich auch fernerhin den einfachen Namen Diamidobenzoësäure, ohne weiteres Vorzeichen, beibehalten. Von den übrigen Diamidobenzoësäuren ist dieselbe, abgesehen von ihren abweichenden physikalischen Eigenschaften, besonders dadurch verschieden, dass sie bei der trockenen Destillation keine flüchtige organische Base liefert, sondern es tritt dabei unter Ammoniakentwicklung vollständige Verkohlung ein. Auch gegen salpetrige Säure zeigt sie ein ganz anderes Verhalten, sie wird nämlich dadurch unter allen Umständen in eine rothbraune, unlösliche amorphe Säure übergeführt.

Bedenkt man, dass sich die vier nunmehr bekannten Diamidobenzoësäuren, in gewissem Sinne wenigstens, sämmtlich von der gewöhnlichen Amidobenzoësäure ableiten, so hat man Grund zu vermuthen, dass auch die der Amidobenzoësäure isomeren Säuren: die Amidodracylsäure und Anthranilsäure, je vier neue Diamidosäuren unter den geeigneten Bedingungen zu liefern im Stande sein werden, und dass somit die Aussicht auf die Existenz von wenigstens 12 isomeren Diamidobenzoësäuren vorhanden ist.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 99, 106.

Digitized by Google

In der vorliegenden Notiz habe ich mich darauf beschränkt, nur die wichtigsten chemischen und physikalischen Eigenschaften der aufgeführten Körper zu erwähnen. Ueber die rationelle Constitution derselben, so namentlich auch über die Gründe, durch welche, meiner Ansicht nach, die mannichfachen Isomerien bedingt werden, hoffe ich bei einer andern Gelegenheit Näheres mittheilen zu können.

Ueber zwei neue isomere Sulfosäuren der Amidobenzoësäure;

von Demselben.

(Vorläufige Notiz.)

Wird eine Lösung von Amidobenzoësäure in rauchender Schwefelsäure auf beiläufig 170° erwärmt, so erstarrt die Flüssigkeit alsbald zu einem schmutzig weissen Krystallbrei, welcher aus zwei neuen isomeren Sulfoamidobenzoësäuren besteht, denen die Zusammensetzung $C_7H_5(NH_2)O_2, SO_3$ zukommt. Die Trennung und Reindarstellung dieser Säuren geschieht in folgender Weise. Der erwähnte Krystallbrei wird in sehr viel kochendem Wasser aufgelöst, darauf mit kohlensaurem Barium neutralisirt, die filtrirte Lösung bis zur Krystallisation eingedampft und dann über Nacht der Ruhe überlassen. Die sich während dieser Zeit ausscheidenden Krystalle bilden kleine, wohl ausgebildete, sechsseitige längliche Tafeln oder Prismen, und stellen das Bariumsalz einer der in Rede stehenden Sulfosäuren dar. Werden dieselben von der Mutterlauge getrennt, und wird letztere dann wiederum genügend eingedampft, so erhält man beim nachherigen Erkalten eine neue Krystallisation, welche aus dicken weissen Nadeln oder kleinen Säulen besteht, die das Bariumsalz der andern Sulfoamidobenzoësäure

Digitized by Google

repräsentiren. Ein einmaliges Umkrystallisiren beider Salze ist genügend, um sie vollständig rein zu erhalten. Ich will zunächst die dem zuletzt erwähnten Salze entsprechende Säure, welche im Verhältniss zu der andern, stets in überwiegender Menge gebildet wird, etwas genauer beschreiben. Man erhält dieselbe im freien Zustande, wenn man die kochend gesättigte Lösung ihres Bariumsalzes mit Salzsäure übersättigt, worauf sie sich beim Erkalten so gut wie vollständig abscheidet. Sie krystallisirt in weissen zarten sechsseitigen Blättchen oder auch in Wärzchen, die selbst in kochendem Wasser nur sehr schwer löslich sind und von Alkohol und Aether fast gar nicht aufgenommen werden. Beim Erhitzen der trockenen Säure in einem Proberöhrchen zersetzt sie sich unter Bildung eines weissen, nach schwefliger Säure riechenden Dampfes und mit Hinterlassung einer schwer verbrennlichen Kohle. Mit starker Salpetersäure erwärmt, wird sie unter Abscheidung von Schwefelsäure in eine leicht lösliche Nitrosäure übergeführt. Auch durch schmelzendes Kalihydrat wird sie mit Leichtigkeit zersetzt. Ihr Geschmack ist sauer. Sie ist zweibasisch. Ihr oben beschriebenes Bariumsalz wurde im lufttrockenen Zustande der Formel $C_7H_3(NH_2)O_2, SO_3, Ba + 3\,H_2O$ entsprechend zusammengesetzt gefunden. Das Krystallwasser dieses Salzes wird erst gegen 200° vollständig ausgetrieben.

Was die andere der beiden Sulfosäuren, nämlich diejenige, welche dem sich zuerst ausscheidenden, in Wasser sehr schwer löslichen Bariumsalz entspricht, anbelangt, so habe ich darüber die nachstehenden Beobachtungen gemacht. Um dieselbe aus ihrem Bariumsalz abzuscheiden, ist es zweckmässig, dieses vorher in das entsprechende in Wasser sehr leicht lösliche Ammoniaksalz überzuführen, indem man es in der Wärme mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak digerirt. Man filtrirt darauf vom gebildeten kohlensauren Ammoniak ab, dampft das Filtrat ziemlich weit ein und versetzt dasselbe dann mit Salzsäure. Die sich alsbald abscheidende neue Sulfosäure ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser,

Digitized by Google

unter Zusatz von Thierkohle, vollkommen rein. Sie bildet lange schmale vierseitige Blättchen, welche in heissem Wasser ziemlich leicht löslich sind, und deren Zusammensetzung im lufttrockenen Zustande der Formel $C_7H_5(NH_2)O_2, SO_3 + H_2O$ entspricht, wogegen die vorher erwähnte isomere Säure stets ohne Wasser krystallisirt. Auch das Bariumsalz dieser neuen Säure zeigt sich bezüglich seines Krystallwassergehalts verschieden von dem Bariumsalz der zuerst beschriebenen Säure, indem es im lufttrockenen Zustande die Zusammensetzung $C_7H_3(NH_2)O_2, SO_3, Ba + 2\,H_2O$ besitzt. In manchen anderen Eigenschaften findet zwischen beiden Säuren eine grosse Uebereinstimmung statt.

Es verdient bemerkt zu werden, dass sich diese Sulfosäuren auch bilden, wenn man rauchende Schwefelsäure auf die früher von mir beschriebene[1]) Cyanamido-Amidobenzoësäure $\left(C_{15}H_{13}N_3O_4 = \begin{Bmatrix} C_7H_6(CN)NO_2 \\ C_7H_7\ N\ O_2 \end{Bmatrix}\right)$ einwirken lässt, nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{15}H_{13}N_3O_4}_{\text{Cyanamido-Amidobenzoësäure}} + \underbrace{2SO_3}_{\text{Schwefelsäure.}} + \underbrace{2H_2O}_{\text{Wasser.}} = \underbrace{2(C_7H_7NO_2, SO_3)}_{\text{Isomere Sulfosäuren.}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlensäure.}} + \underbrace{NH_3}_{\text{Ammoniak.}}$$

In der That habe ich dieselbe zuerst auf diese Weise erhalten.

Schliesslich muss ich auch noch anführen, dass ausser den beiden zuvor beschriebenen bereits schon eine dritte Säure gleicher Zusammensetzung bekannt ist. Das ist die vor längerer Zeit von Limpricht und Uslar durch Reduction der Nitrosulfobenzoësäure mit Schwefelammonium erhaltene, und von ihnen Amidosulfobenzoësäure genannte Säure. Die Angaben,[2]) welche jene Chemiker über diese, von ihnen allerdings nur sehr unvollständig untersuchte Verbindung gemacht haben, sowie

[1]) Zeitschr. Chem. 1867, 534.
[2]) Ann. Chem. Pharm. **106**, 27.

Digitized by Google

auch die Bildungsweise derselben, lassen mich vermuthen, dass sie mit keiner der von mir dargestellten Sulfoamidobenzoësäuren identisch ist. Uebrigens werde ich diese Vermuthung durch den Versuch zu bestätigen suchen.

Ueber die Zersetzung der löslichen Schwefelmetalle durch Wasser;

von

Julius Thomsen.

In diesem Journal 4, 414 entwickelt Hr. Kolbe den Satz, dass die Zersetzung der im Wasser löslichen Schwefelmetalle durch Wasser eine partielle sei und desto vollständiger vor sich geht, je grösser die Wassermenge ist. In dieser Beziehung bin ich ganz mit Hrn. Kolbe einverstanden. Nach allem, was ich über das gegenseitige Verhalten von Säuren und Salzen in meinen Abhandlungen entwickelt habe, muss wohl deutlich hervorgehen, dass ich derartige Zersetzungen nicht als zwischen äquivalenten Mengen vollendet betrachte, und indem ich in vorliegendem Falle sowohl den Schwefelwasserstoff als das Wasser als Säuren betrachte, muss auch hier eine ähnliche Reaction stattfinden, wie diejenige, welche ich für die Salze in meiner Abhandlung über die Berthollet'sche Affinitätstheorie entwickelt habe. Es muss sich ein Gleichgewicht herausstellen, welches von dem relativen Gewicht der reagirenden Körper und von der Acidität der beiden Säuren (Wasser und Schwefelwasserstoff) abhängig ist. Da aber das Wasser als Lösungsmittel stets in einer die Aequivalentverhältnisse sehr weit überschreitenden Menge zugegen ist, muss die Grösse der Zersetzung bald eine der vollständigen Zersetzung sehr nahe liegende Grenze erreichen. Wenn man aber diese partielle Zersetzung nachweisen will, muss sicherlich ein anderer

Digitized by Google

Weg eingeschlagen werden als die Reaction von Schwefelnatrium und Wasser auf ätherschwefelsaures Kali, denn in diesem Falle reagiren gleichzeitig Schwefelnatrium, Natriumsulfhydrat und Natronhydrat, und es ist wohl unmöglich, über die gleichzeitige Wirkung dieser drei Körper auf ätherschwefelsaures Natron einen zuverlässlichen Schluss aus der Ausbeute an Schwefeläthyl zu ziehen.

Das Phänomen der Affinität nach Multiplen gemeinschaftlicher Constanten; [1])

von Demselben.

Meine Untersuchungen über die Affinität des Stickstoffs zum Sauerstoff haben wiederholt meine Aufmerksamkeit auf das von mir schon seit vielen Jahren (Pogg. Ann. **92**, 44) beobachtete Phänomen zurückgeführt, dass in vielen Fällen die Wärmeentwickelung der chemischen Processe als einfache Multiplen gemeinschaftlicher Constanten hervortritt. Obgleich ich im Laufe

[1]) Die in Klammern stehenden Ausdrücke bezeichnen die Wärmemengen, welche bei Einwirkung der durch ein Komma getrennten und in Atomgewichten angegebenen zusammengebrachten Substanzen erzeugt werden. So ist z. B. (H_2, O) die Wärmemenge, welche bei Verbindung von 2 Atomen Wasserstoff mit 1 Atom Sauerstoff erzeugt wird. Das Zeichen Aq giebt an, dass der mit demselben verbundene Stoff, z. B. SO_2, in einer so grossen Wassermenge gelöst ist, dass weiterer Zusatz von Wasser keine Wärmeänderungen mehr hervorruft. Die numerischen Angaben der Wärmemengen sind auf die Wärmemenge als Einheit bezogen, welche die den Atomgewichtswerthen zu Grunde gelegte Gewichtseinheit Wasser um 1° C. erwärmen kann (1 Calorie). — Die früheren Arbeiten von Thomsen vgl. namentlich Pogg. Ann. **88**, 349; **90**, 261 (1853). — **91**, 83; **92**, 34 (1854). — **138**, 65, 205, 495 (1869). — **139**, 193; **140**, 88, 497, 513, 530 (1870). — **142**, 337; **143**, 354, 497, 523; **144**, 643 (1871). — Ber. Berl. chem. Ges. **4**, 308, 586, 591, 597, 922, 941. (Die Red.)

Digitized by Google

meiner Untersuchungen oft dasselbe Phänomen beobachtete, schien es mir doch stets zu gewagt, ein solches Gesetz auszusprechen, so lange ich es nicht mit unzweideutigen Beispielen belegen konnte. Denn ein Gesetz der Affinität nach Multiplen gemeinschaftlicher Constanten wird, wenn es sich als begründet zeigt, von sehr grosser Bedeutung für die Entwickelung der Affinitätslehre und der dynamischen Chemie werden können, während ein Irrthum in dieser Beziehung leicht eine falsche Richtung der Untersuchungen hervorrufen könnte.

Wenn ich für eine solche experimentielle Darlegung des Gesetzes die älteren thermochemischen Untersuchungen hätte benutzen können, wäre das zu benutzende Material schon ziemlich gross. Leider kann ich nach den vielen Irrthümern, die ich nach und nach in den älteren thermochemischen Bestimmungen nachgewiesen habe, diesen theilweise nur eine geringe Sicherheit beilegen, so dass ich fast nur auf meine eigenen Untersuchungen beschränkt bin; doch lassen sich einige ältere, von verschiedenen Beobachtern annähernd übereinstimmend gefundene Zahlenwerthe benutzen. Mit diesem Material werde ich nun das Phänomen der Wärmeentwickelung nach Multiplen gemeinschaftlicher Constanten durch mehrere Beispiele verschiedener Art darlegen.

1. Die Bildung der Oxyde des Schwefels aus ihren Bestandtheilen.

Schon vor mehreren Jahren habe ich die Wärmeentwickelung bei der Reaction des Chlors auf wässerige schweflige Säure bestimmt; sie beträgt für jedes Molekül Chlor 73906 ^{c}. Ferner habe ich die durch Absorption der schwefligen Säure in Wasser entwickelte Wärme gemessen, und für jedes Molekül schwefliger Säure 7698 ^{c} gefunden. Werden die von mir vor Kurzem (Ber. Berl. chem. Ges. 4, 941) mitgetheilten Resultate meiner Untersuchung über die Affinität des Wasserstoffs zum Chlor und Sauerstoff hinzugefügt, dann haben wir (für O = 16)

Digitized by Google

$$\left.\begin{array}{ll} (SO_2 Aq, Cl_2) & = 73906^c \\ (SO_2, Aq) & = 7698 \\ (H, Cl, Aq) & = 39315 \\ (H_2, O) & = 68376 \end{array}\right\} \text{Thomsen.}$$

Aus diesen Grössen lässt sich nun die Wärmemenge berechnen, welche die Bildung der in Wasser gelösten Schwefelsäure aus schwefliger Säure, Sauerstoff und Wasser begleitet. Es ist nämlich

$$(SO_2, Aq) + (SO_2 Aq, Cl_2) = (SO_2, Cl_2, Aq)$$

und ferner

$$(SO_2, Cl_2, Aq) = (SO_2, O, Aq) + 2\,(Cl, H, Aq) - (H_2, O).$$

Nach den mitgetheilten Zahlen wird dann

$$7698^c + 73906^c = (SO_2, O, Aq) + 78630^c - 68376^c,$$

und man findet für die gesuchte Reaction

$$(SO_2, O, Aq) = 71350^c \quad \text{(Thomsen)},$$

d. h. wenn gasförmige schweflige Säure, Sauerstoff und eine grosse Wassermenge auf einander reagiren und eine stark verdünnte Schwefelsäure bilden, dann ist die den Process begleitende Wärmeentwickelung 71350^c für jedes Molekül der oxydirten schwefligen Säure.

In den Ber. Berl. chem. Ges. **3**, 496 habe ich ferner die Wärmeentwickelung bei der Lösung des Monohydrats der Schwefelsäure in Wasser bestimmt; die Versuche wurden bis 1600 Moleküle Wasser gegen ein Molekül Schwefelsäure fortgesetzt, und die Wärmeentwickelung ist dann

$$(SO_4 H_2, Aq) = 17848^c \quad \text{(Thomsen)}.$$

Dass diese Zahl als ein Viertel der oben besprochenen zu betrachten sein wird, ist wohl zweifellos, denn es ist

$$(SO_2, O, Aq) = 71350^c = 4 \times 17837^c.$$

Um die Bildung der Schwefelsäure bis auf die Elemente zurückführen zu können, müsste man die der Bildung der schwefligen Säure aus Schwefel und Sauerstoff kennen. Ich habe diese Grösse noch nicht bestimmt, weil sie einer später anzustellenden Reihe von Versuchen angehört; aber die Grösse ist schon nach älteren Versuchen wenigstens approximativ bekannt. Es fand Andrews,

Digitized by Google

dass 1 Grm. Schwefel bei der Verbrennung 2307 c entwickelt; Favre und Silbermann fanden später 2201 c, und bekanntlich ist diese Zahl nicht mit dem Quecksilbercalorimeter bestimmt. Werden diese Zahlen mit der Atomzahl des Schwefels oder 32 multiplicirt, dann resultirt

$$(S, O_2) = \begin{cases} 73824^c & \text{Andrews} \\ 71072 & \text{Favre und Silbermann.} \end{cases}$$

Dass diese Zahlen, besonders die letzte derselben, mit den oben genannten Zahlen in genauem Zusammenhange stehen, ist nicht zu übersehen. Für die Affinität der beiden Oxyde des Schwefels resultirt demnach

(S, O_2)	$= 71072^c$	$= 4 \times 17768^c$	Favre u. Silb.
(SO_2, O, Aq)	$= 71350$	$= 4 \times 17837$	Thomsen.
(SO_4H_2, Aq)	$= 17848$	$= 1 \times 17848$	Thomsen.
(SO_2, O, H_2O)	$= 53502$	$= 3 \times 17834$	Thomsen.
(S, O_3, H_2O)	$= 124574$	$= 7 \times 17796$	
(S, O_3, Aq)	$= 142422$	$= 8 \times 17803$	

Es unterliegt nach diesen Daten wohl keinem Zweifel, dass die Grösse der in den besprochenen Processen befriedigten Affinitäten als Multiple einer gemeinschaftlichen Constante zu betrachten ist, und dass die Constante etwa 17810 c beträgt.

2. Die Bildung der Oxyde des Stickstoffs.

Die Bildung der salpetrigen Säure, der Untersalpetersäure und der Salpetersäure aus dem Stickoxyd wurde folgender Maassen durchgeführt. Trocknes Stickoxyd und ebenfalls trockener Sauerstoff in angemessenem Verhältnisse wurde in ein im Calorimeter sich befindendes Platingefäss geleitet, wo die Gase sich vereinigten, während die durch die Vereinigung entwickelte Wärme von dem das Gefäss umgebenden Wasser aufgenommen und gemessen wurde.

Von dem ersten Calorimeter traten die gemischten und verbundenen Gase in ein zweites Calorimeter ein, wo sie durch Wasser gelöst und zersetzt wurden, und wo die diese Zersetzung begleitende Wärmeentwicklung gemessen wurde. Die Lösung der zersetzten Untersalpetersäure in

Digitized by Google

Wasser wurde alsdann in einem dritten Versuche durch Chlor zu Salpetersäure oxydirt, und die dadurch entwickelte Wärmemenge gemessen. In meinen regelmässig fortlaufenden Abhandlungen in den „Annalen der Physik und Chemie" werde ich das ganze hierher gehörige Detail geben, beschränke mich aber hier auf Mittheilung der Hauptresultate.

Die Resultate meiner Untersuchung über die drei besprochenen Processe sind folgende:

$$\left.\begin{array}{ll} (N_2O_2, O_2) & = 39136^c \\ (N_2O_4, Aq) & = 15505 \\ (N_2O_4Aq, Cl_2) & = 28554 \end{array}\right\} \text{Thomsen.}$$

d. h. wenn Stickoxyd sich mit trocknem Sauerstoff zu Untersalpetersäure verbindet und diese Verbindung in gasförmigem Zustande erhalten wird, dann ist die Wärmeentwickelung für je 2 Moleküle oder 60 Grm. Stickoxyd 39136^c; wird die gebildete Untersalpetersäure in Wasser geleitet, dann ist die Wärmeentwickelung 15505^c, und wird endlich diese Lösung durch Chlor zu Salpetersäure oxydirt, dann ist die Wärmeentwickelung 28554^c.

In diesen Zahlen ist die oben gefundene Constante nicht unmittelbar zu erkennen. Addiren wir aber die beiden ersten Zahlen, dann erhalten wir, indem

$$(N_2O_2, O_2) + (N_2O_4, Aq) = (N_2O_2, O_2, Aq)$$
$$(N_2O_2, O_2, Aq) = 54641^c = 3 \times 18214^c,$$

oder etwa das Dreifache der Constante. Da nun die Untersalpetersäure sich in einem anormalen Zustande befindet und der Dissociation unterworfen ist, liegt es nahe anzunehmen, dass die theilweise Zersetzung des Moleküls der Untersalpetersäure die Reaction (N_2O_2, O_2) um etwa 2700^c erhöht, so dass die beobachtete Wärmeentwickelung nicht als ein Multiplum von 18200^c hervortritt.

Wenn die Untersalpetersäure aber darnach in Wasser geleitet wird, wo eine Zersetzung eintritt, die den genannten anormalen Zustand wieder verschwinden macht, wird die Reaction um eben dieselbe Grösse vermindert, so dass die Summe der beiden Reactionen einen normalen Werth oder ein Multiplum von 18200^c giebt.

Digitized by Google

Die Reaction bei der Oxydation der gelösten Untersalpetersäure durch Chlor ist aus folgenden Gliedern zusammengesetzt:

$$Cl_2 + H_2O + N_2O_4Aq = 2\,HClAq + N_2O_5Aq$$

und die calorische Reaction wird demnach

$$(N_2O_4Aq, Cl_2) = (N_2O_4Aq, O) + 2\,(H, Cl, Aq) - (H_2, O).$$

Setzen wir in diese Formeln die von mir bestimmten Zahlenwerthe hinein, dann wird

$$28554^c = (N_2O_4Aq, O) + 78630^c - 68376^c,$$

woraus dann resultirt

$$(N_2O_4Aq, O) = 18300^c \quad (Thomsen)$$

d. h. die Oxydation der in Wasser gelösten Untersalpetersäure durch Sauerstoff zu Salpetersäure giebt eine Wärmeentwickelung, welche eben die oft besprochene Constante ist.

Aus diesen Grössen resultirt nun ferner die Grösse der Wärmeentwickelung bei der Oxydation des Stickoxyds zu Salpetersäure; denn wird Stickoxyd durch Sauerstoff zu Untersalpetersäure oxydirt, diese in Wasser geleitet und die so gebildete Lösung durch Sauerstoff oxydirt, dann resultirt Salpetersäure. In Formeln ist die Reaction

$$(N_2O_2, O_2) + (N_2O_4, Aq) + (N_2O_4Aq, O) = (N_2O_2, O_3, Aq).$$

Setzen wir in diese Formeln die jetzt bekannten Werthe, dann erhalten wir:

$$39136^c + 15505^c + 18300^c = (N_2O_2, O_3, Aq)$$

oder durch Addition

$$(N_2O_2, O_3, Aq) = 72941^c = 4 \times 18235^c, \ (Thomsen)$$

d. h. die Oxydation des Stickoxyds zu Salpetersäure als wässrige Lösung giebt eine Wärmeentwickelung, die das Vierfache der Constante ist.

Wie man aus dem eben Entwickelten erkennen wird, ist die für die Bildung der Salpetersäure aus Stickoxyd gefundene Zahl bestimmt worden, ohne dass es nothwendig war, irgend eine Hypothese zu machen über die Art der Zersetzung, welche die Untersalpetersäure durch eine grosse Wassermenge erleidet; denn in den Formeln figurirt

Digitized by Google

stets der Ausdruck N_2O_4Aq für die entstandene Lösung. Es lässt sich nun beweisen, dass die Zersetzung der Untersalpetersäure durch einen grossen Ueberschuss von Wasser nicht Stickoxyd und Salpetersäure, wie oft angenommen wird, sondern salpetrige Säure und Salpetersäure giebt.

Wäre die Zersetzung die erstgenannte, dann müsste sie folgender Maassen vor sich gehen

$$3\,N_2O_4 + Aq = N_2O_2 + 2\,N_2O_5Aq$$

und dieser Zersetzung würde dann folgende calorische Reaction entsprechen

$$3\,(N_2O_4, Aq) = 2\,(N_2O_4, O, Aq) - (N_2O_2, O_2).$$

Nun ist ferner

$$(N_2O_4, O, Aq) = (N_2O_4, Aq) + (N_2O_4Aq, O)$$

und diese Gleichung, mit der vorhergehenden combinirt, giebt folgende Endgleichung

$$(N_2O_2, O_2) + (N_2O_4, Aq) = 2\,(N_2O_4Aq, O).$$

Da aber nach den eben mitgetheilten directen Bestimmungen die Summe der beiden ersten Grössen 54641^c beträgt, während die rechte Seite der Gleichung nur 2×18300^c oder 36600^c enthält, so ist die gedachte Reaction unmöglich.

Man muss deshalb annehmen, dass die Untersalpetersäure sich unter diesen Umständen in salpetrige Säure und Salpetersäure umsetzt, und zwar wie folgt

$$2\,N_2O_4Aq = N_2O_5Aq + N_2O_3Aq.$$

Es lässt sich nun die der Bildung der salpetrigen Säure entsprechende Wärmeentwickelung nach der folgenden Formel berechnen

$$2\,(N_2O_4, Aq) = (N_2O_2, O_3, Aq) + (N_2O_2, O, Aq) - 2\,(N_2O_3, O_2).$$

Setzen wir in diese Formeln die bekannten Werthe, dann wird

$$2 \times 15505^c = 72941^c + (N_2O_2, O, Aq) - 2 \times 39136^c$$

woraus dann resultirt

$$(N_2O_2, O, Aq) = 36341^c = 2 \times 18170^c, \text{ (Thomsen)}$$

d. h. die bei der Oxydation des Stickoxyds zu salpetriger Säure befriedigte Affinität entspricht ebenfalls

Digitized by Google

einem Multiplum der oft genannten Constanten, sie ist das Doppelte derselben.

Es würde nun sehr interessant sein, die Affinität im Stickoxyd selbst kennen zu lernen, aber bis jetzt ist es mir nicht gelungen, diese Zahl mit Genauigkeit zu bestimmen, weil die Zersetzung von Stickoxyd in allen von mir bis jetzt untersuchten Reactionen nicht hinlänglich constant verläuft, um für calorimetrische Zwecke benutzt zu werden. Berthelot hat versucht, diese Grösse aus der Verbrennungswärme des Pulvers zu berechnen; das erreichte Resultat ist aber ganz unzuverlässlich; theils weil die Berechnung sich auf viele ungenaue Bestimmungen stützt, und theils weil die gesuchte Grösse als Differenz zwischen sehr grossen Zahlen hervortritt, während die Grösse selbst wahrscheinlich nur ein paar Procente dieser Zahlen beträgt.

Die Affinität im Stickstoffoxyde ist früher von Favre und Silbermann zu — 17448° bestimmt worden. Als ich die Verbrennungswärme von Wasserstoff und Kohlenoxyd im Sauerstoff bestimmt hatte, bestimmte ich auch die Verbrennungswärme dieser Körper im Stickstoffoxydul mit demselben Apparat, welcher zur Verbrennung im Sauerstoff gedient hatte. Es wurde einerseits Kohlenoxyd in Stickstoffoxydul und anderseits Stickstoffoxydul in Wasserstoff verbrannt. Bei diesen Verbrennungen bilden sich immer etwas rothe Dämpfe, selbst wenn man wie im letzten Versuche das Stickstoffoxydul in einer Atmosphäre von Wasserstoff verbrennt. Die Resultate können deshalb nicht die volle Genauigkeit der übrigen Bestimmungen erreichen. Ich fand nach der ersten Methode für jedes Molekül Stickoxydulgas — 18626° und nach der zweiten Methode — 18007°, oder im Mittel

$$(N_2,O) = -18316^{c} \text{ (Thomsen)}.$$

Die Affinität ist hier bekanntlich negativ; aber der numerische Werth ist die oft erwähnte Constante.

Stellen wir jetzt die erreichten Resultate zusammen, dann erhalten wir folgenden interessanten Ueberblick:

Digitized by Google

(N_2O_2, O_2)	= 39136 c	}	anormale Reactionen
(N_2O_4, Aq)	= 15505		(siehe oben)
(N_2, O)	= − 18316	=	− 1 × 18316 c
(N_2O_4Aq, O)	= + 18300	=	+ 1 × 18300
(N_2O_3, O, Aq)	= 36341	=	2 × 18170
(N_2O_3, O_2, Aq)	= 54641	=	3 × 18214
(N_2O_3, O_3, Aq)	= 72941	=	4 × 18235

Das Mittel des gemeinschaftlichen Factors ist demnach hier 18260 c, während die Oxyde des Schwefels 17820 c gegeben haben; die Differenz beträgt etwa 2 Procent. Die drei letzten Zahlen zeigen, dass die Wärmeentwickelung mit der Sauerstoffmenge steigt, um 18300 c für jedes Atom Sauerstoff.

3. Die Bildung der Oxyde des Mangans.

Wegen der vielen Oxyde, welche das Mangan bildet, würde eine vollständige thermochemische Untersuchung dieses Metalls ein sehr hohes Interesse darbieten. Leider ist eine solche Untersuchung mit bedeutenden Schwierigkeiten verknüpft, und es ist mir bis jetzt noch nicht gelungen, die Untersuchung vollständig durchzuführen. So weit bin ich aber gekommen, als sicher annehmen zu können, dass diese Untersuchung zu einer fast gleich grossen Constante führen wird, und dass auch hier die Wärmeentwickelung sich für jedes Atom Sauerstoff um den Werth der Constante ändert, aber im **entgegengesetzten** Sinne als bei den Stickstoffoxyden. Denn während bei diesen die Wärmeentwickelung oder die Affinität mit jedem Atom Sauerstoff um die Grösse der Constante wächst, wird beim Mangan die Wärmemenge für jedes hinzukommende Atom Sauerstoff um die Constante kleiner.

Nach der von mir benutzten Schreibart (Ber. Berl. chem. Ges. 4, 586) bezeichnet die Formel $\overline{Mn}$ das Hydrat des Manganoxydul, indem jeder Horizontalstrich ein Partikel Hydroxyl bezeichnet; es ist demnach $\overline{Mn}$ gleich MnO_2H_2 oder $MnO.H_2O$. Bezeichnen wir nun mit α die calorische Constante, die etwa 18000 c beträgt, dann wird

Digitized by Google

das Verhältniss sich beim Mangan folgender Maassen herausstellen:

$$(2\,\overline{M}n, O_2) = 2\alpha$$
$$(2\,\overline{M}n, O_4, Aq) = 0$$
$$(2\,\overline{M}n, O_5, Aq) = -\alpha,$$

so dass demnach die Oxydation des Manganoxydulhydrats zu Manganhyperoxydhydrat von einer Wärmeentwickelung begleitet wird, wogegen die Bildung der Mangansäure ohne Wärmeentwickelung vor sich geht, und die Bildung der Uebermangansäure von einer Wärmeabsorption begleitet ist.

Wenn ich meine Untersuchung über das Mangan beendet haben werde, komme ich auf dieses Verhalten wieder zurück.

4. Die Bildung der Sulphate aus ihren Bestandtheilen.

Ueber die Oxydation der Metalle liegen mehrere ältere Bestimmungen vor. Obgleich diese wohl nicht auf grosse Genauigkeit Anspruch machen können, werde ich sie doch benutzen, weil die Resultate verschiedener Forscher einiger Maassen gut übereinstimmen. Wenn ich später meine Untersuchungen auf dieses Feld werde ausgedehnt haben, werde ich auf die Sache weiter zurückkommen.

Für die Oxydation des Kupfers haben wir

$$(Cu, O) = \begin{array}{rl} 38304^c & \text{Andrews} \\ 36528 & \text{Dulong} \\ \hline 37416^c = 2 \times 18708^c. & \end{array}$$

Nach meinen Bestimmungen ist die Neutralisationswärme des Kupferoxyds (l. c.)

$$(CuO, SO_3Aq) = 18800^0 \text{ (Thomsen)}$$

und es folgt dann

$$(Cu, O, SO_3Aq) = 56216^c = 3 \times 18705^c.$$

Die Bildung von Eisensulphat aus Kupfersulphat und Eisen zeigt folgende Wärmeentwickelung:

$$\begin{array}{rrl} (Fe, O, SO_3Aq) - (Cu, O, SO_3Aq) = & 37820^c & \text{Favre u. Silb.} \\ & 37470 & \text{Andrews} \\ \hline & 37645^c = 2 \times 18822^c & \\ (Cu, O, SO_3Aq) = & 56216 = 3 \times 18705 & \\ \hline (Fe, O, SO_3Aq) = & 93861 = 5 \times 18772^c. & \end{array}$$

Digitized by Google

Für die Oxydation des Bleis habe ich schon vor vielen Jahren (Pogg. Ann. **92**, 37) den Werth 54336^c gefunden, was mit folgenden recht gut übereinstimmt

		54336^c	Thomsen
(Pb, O)	=	53010	Woods
		55340	Favre u. Silb.
		54229^c	

Da nach meinen Bestimmungen (Pogg. Ann. **163**, 531) die Neutralisationswärme des Bleioxyds auf Salpetersäure bezogen 17770^c ist, und da die Differenz der Neutralisationswärme der Schwefelsäure und Salpetersäure 3530^c beträgt (l. c. S. 387), so würde die Neutralisationswärme des Bleioxyds auf Schwefelsäure bezogen 21300^c sein, wenn das Sulphat in der Lösung verbliebe, und diese Supposition ist für die Vergleichung nothwendig. Es ist demnach

(Pb, O)	=	54229^c
*(Pb, O, SO_3 Aq)	=	21300
*(Pb, O, SO_3 Aq)	=	75529^c = 4 × 18882^c

Der Stern vor den beiden letzten Formeln bezeichnet, meiner Schreibart zufolge, dass die Reaction nicht normal verläuft, d. h. unter von den gewöhnlichen abweichenden Verhältnissen gedacht ist, hier ohne Präcipitation des Bleisulphats.

Für die Oxydationswärme des Cadmiums liegt nur eine Bestimmung vor:

(Cd, O, H_2O)	=	30462^c	Ditte
($\bar{C}$d, SO_3 Aq)	=	23820	Thomsen
(Cd, O, SO_3 Aq)	=	54282^c = 3 × 18094^c.	

Die Oxydationswärme des Zinks ist von mehreren Forschern bestimmt worden; die Werthe sind die folgenden:

(Zn, O)	=	84660	Hess
		85860	Andrewg
		84800	Dulong
		84900	Favre u. Silb.
(Zn, O)	=	85050^c	
($\bar{Z}$n, SO_3 Aq)	=	23410	Thomsen
(Zn, O, SO_3 Aq)	=	108460^c = 6 × 18077^c.	

Digitized by Google

Die Oxydationswärme des Magnesiums habe ich zu 149700° für das Hydrat bestimmt. Ditte fand als Maximum für das wasserfreie Oxyd 148600°. Es ist demnach

$$(\underline{Mg}, O, H_2O) = 149700^{c} \text{ Thomsen}$$
$$(\underline{Mg}, SO_3Aq) = 31220 \text{ Thomsen}$$
$$(Mg, O, SO_3Aq) = 180920^{c} = 10 \times 18092^{c}.$$

Das Resultat des letzten Abschnittes ist demnach folgendes: Wenn ein Metall, Sauerstoff und Schwefelsäure in stark verdünnter Lösung auf einander reagiren, und dadurch eine wässrige Lösung des Sulphats entsteht, dann ist die Wärmeentwickelung d. h. die Grösse der befriedigten Affinitäten, durch folgende Zahlen auszudrücken:

$$\left.\begin{array}{l}(Cu, O, SO_3Aq) = 56216^{c} = 3 \times 18705^{c} \\ *(Pb, O, SO_3Aq) = 75550 = 4 \times 18888 \\ (Fe, O, SO_3Aq) = 93861 = 5 \times 18772\end{array}\right\}$$
$$\left.\begin{array}{l}(Cd, O, SO_3Aq) = 54282 = 3 \times 18094 \\ (Zn, O, SO_3Aq) = 108460 = 6 \times 18077 \\ (Mg, O, SO_3Aq) = 180920 = 10 \times 18092\end{array}\right\}$$

Das Gesetz der Affinität nach Multiplen gemeinschaftlicher Constanten ist hier so deutlich ausgesprochen, dass es wohl keinen Zweifel lässt. Kleine Correcturen können wohl später in diesen Zahlen eingeführt werden, weil mehrere dieser auf ältere Bestimmungen fussen, aber wesentliche Aenderungen werden sicher nicht auftreten. Interessant ist es übrigens zu bemerken, dass während Kupfer, Blei und Eisen dieselbe Constante, im Mittel 18790°, zeigen, die Constante für die Gruppe Cadmium, Zink und Magnesium ebenfalls gleich gross, aber kleiner, im Mittel 18090°, ist. Dass die Metalle sich auf diese Art in zwei Gruppen trennen, kann nicht befremden, und mag zumal ein fernerer Beweis dafür sein, dass die drei letztgenannten Metalle eine bestimmte chemische Gruppe bilden. Uebrigens ist die Abweichung in der Grösse der Constanten nur 4 p.C., und es ist bekannt, dass alle unsere physisch-chemischen sogenannten Constanten einer Variation unterliegen, die aber oft die hier besprochene Differenz weit übersteigt, wie es z. B. der Fall ist mit

Digitized by Google

dem Dulong-Petit'schen Gesetze bezüglich der Constanz der Molecularwärme, wo die Differenzen in der Reihe der Metalle selbst über 10 p.C. betragen können.

Wollte man die Bildung der Sulphate bis auf die Elemente selbst zurückführen, und nicht SO_3Aq als den einen Bestandtheil der Formeln beibehalten, dann müsste man zu den genannten Zahlen die Werthe (siehe oben)

$$(S, O_3, Aq) = 142422^c = 8 \times 17803^c$$

hinzufügen. Alsdann resultirt

$$\begin{aligned}
(Cu, S, O_4, Aq) &= 198638^c = 11 \times 18058^c \\
*(Pb, S, O_4, Aq) &= 217951 = 12 \times 18163 \\
(Fe, S, O_4, Aq) &= 236283 = 13 \times 18176 \\
(Cd, S, O_4, Aq) &= 196704 = 11 \times 17882 \\
(Zn, S, O_4, Aq) &= 250882 = 14 \times 17920 \\
(Mg, S, O_4, Aq) &= 323342 = 18 \times 17963
\end{aligned}$$

Obgleich in dieser Zusammenstellung die Grösse der Constanten nur um etwa $1^1/_2$ p.C. variirt, lege ich doch ein grösseres Gewicht auf die Reaction (R, O, SO_3Aq), weil für diese das Wärmephänomen selbst kleiner ist, und das Phänomen der Multiplen deshalb schärfer hervortritt, indem die Coëfficienten kleiner werden.

5. Rückblick und Schlussbemerkungen.

Im Vorhergehenden habe ich durch einige Beispiele den Satz begründen wollen, dass die Grösse der Affinität oder die Wärmeentwickelung der chemischen Processe als Multiple gemeinschaftlicher Constanten auftritt. Ob überhaupt mehr als eine solche Constante existirt, lässt sich nicht a priori beantworten, aber dass die in den eben benutzten Beispielen gefundenen Constanten als identisch zu betrachten sind, unterliegt wohl keinem Zweifel.

Es ist ferner einleuchtend, dass die Grösse der Constanten sich von selbst darbietet; es bedarf nur einen Blick auf die Zahlen, und es zeigt sich, dass die kleinsten der untersuchten Affinitäten eben die gesuchte Constante ist, indem alle übrigen sich als Multiplen dieser Grösse herausstellen. Als die kleinsten Werthe haben wir

Digitized by Google

$(N_2O_4Aq, O) = 18300^c$
$(SO_4H_2, Aq) = 17848$
$(N_2, O) = -18316$

und die um 18000° herumliegende Zahl ist ja eben die oft besprochene Constante, d. h. wenn Stickstoffoxydul sich in Stickstoff und Sauerstoff zersetzt, wenn wässrige Untersalpetersäure sich mit Sauerstoff zu Salpetersäure verbindet, und wenn Schwefelsäurehydrat auf eine grosse Wassermenge reagirt, dann ist in allen drei Fällen die Wärmeentwickelung annähernd gleich gross, und bei den übrigen besprochenen Prozessen tritt eine Wärmeentwickelung hervor, die ein Multiplum der eben genannten Grösse ausmacht.

Man darf aber nicht hieraus schliessen, dass jede chemische Wärmeentwickelung ein Multiplum der genannten Constante sein werde. Es ist wahrscheinlich nothwendig, dass die Körper vor und nach dem Prozesse sich in einem vergleichbaren Zustande befinden, aber welche Bedingungen erfüllt sein müssen, lässt sich kaum a priori bestimmen. Es ist aber auch möglich, dass mehrere Constanten gleichzeitig einen Einfluss ausüben, aber über diese Fälle wird erst die Zukunft Aufschluss geben können.

Für chemische Speculationen über die Art der Molekularkräfte scheinen die hier besprochenen Phänomene ein weites Feld zu öffnen; denn bestätigt es sich in grösserer Ausdehnung, was ich nicht bezweifle, dass die Wärmeentwickelung der chemischen Prozesse oder die Arbeitsmenge, welche denselben entspricht, oder was dasselbe ist, dass die Grösse der befriedigten Affinitäten, wenn verschiedene Körper analoge Verbindungen bilden, wie ich es im Abschnitte über die Sulphate besprochen habe, sich als Multipla gemeinschaftlicher Constanten herausstellt, dann scheint dieses auf einen Zustand der Atome und Moleküle zu deuten, bezüglich dessen man bis jetzt ohne Kenntniss gewesen ist; und wenn es sich in grösserer Ausdehnung bewährt, was ich bei den Stickstoff- und Manganverbindungen nachgewiesen habe, dass

Digitized by Google

die Grösse der befriedigten Affinitäten sich für jedes Atom Sauerstoff um eine Constante ändert, und zwar nach der Art des Radicals in positiver oder negativer Richtung, dann liegt in diesem Phänomen eine Andeutung bezüglich der Art der Molekularkräfte, die an die elektrochemische Theorie erinnert.

Wie dem auch sei, es unterliegt keinem Zweifel, dass das hier angedeutete Phänomen der Affinität nach Multiplen gemeinschaftlicher Constanten einen hohen Grad von Beachtung verdient; denn ich zweifle nicht daran, dass auf Grundlage dieses Phänomens sich später eine auf den Molekularzustand der Körper gegründete Dynamik der chemischen Erscheinungen entwickeln wird. Bedenken wir, welchen Einfluss auf die Entwickelung der Chemie die im Anfange dieses Jahrhunderts von Dalton und Wollaston nachgewiesenen Multiplen in der Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe und der oxalsauren Salze ausgeübt haben, indem sie zur allgemeinen Begründung der Atomtheorie Anlass gegeben haben, wird man wohl nicht leugnen können, dass durch eine Verallgemeinerung der oben besprochenen Phänomene ein neues und weites Feld für die Entwickelung der Chemie sich eröffnen würde.

Dass dieses Phänomen mir schon seit vielen Jahren bekannt gewesen ist, geht aus meinen früher veröffentlichten Arbeiten hervor. Im Jahre 1854 (Pogg. Ann. 92, 44) schrieb ich gelegentlich meiner Entwickelung eines Grundgesetzes der Affinitätserscheinungen Folgendes:

„Es verdient beachtet zu werden, dass die Werthe von (R, O, S̈Aq) als Multipla einer und derselben Grösse auftreten; es ist nämlich:

für	Zn	(R, O, S̈Aq)	$= 6 \times 1145^c$
„	Fe	„	$= 5 \times 1129$
„	Pb	„	$= 4 \times 1129$
„	Cu	„	$= 3 \times 1120$
„	Ag	„	$= 1 \times 1126$

Die nämliche Grösse tritt als Grundzahl hervor in den thermodynamen Aequivalenten der Metalle, worauf ich später einmal zurückkommen werde.“

Digitized by Google

Nun sind hier die Zahlen für O = 1 berechnet; für O = 16 wird demnach die Constante im Mittel $16 \times 1130^c = 18080^c$, eben dieselbe Grösse, die wir hier oft besprochen haben. Die Mehrzahl meiner Zeitgenossen, die sich mit thermochemischen Problemen beschäftigt haben, scheinen mit meinen in den Jahren 1853—54 in Pogg. Ann. **88, 90, 91** und **92** publicirten Arbeiten unbekannt zu sein, und es erklärt sich dadurch, theils dass mehrere dort von mir entwickelte Sätze in den späteren Arbeiten von H. Sainte Claire Deville, Berthelot und Anderen als neue Sätze aufgestellt worden sind; theils, dass das Phänomen der Multiplen in den Wärmeerscheinungen der chemischen Prozesse bis jetzt ohne Beachtung geblieben ist. Hoffentlich wird dieses sich in der Zukunft ändern.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Febr. 1872.

Ueber hygienisch-chemische Untersuchungsmethoden;

von

Prof. Dr. H. Fleck.

III.

Quantitative Bestimmung des Ammoniaks in Brunnen- und Flusswässern.

Aus E. Schürmann's „Beitrag zur Bestimmung des Ammoniaks" (dies. Journ. [2] **4**, 364) ging hervor, dass das Nessler'sche Reagens mit Hülfe der bis jetzt empfohlenen Methoden für eine quantitative Bestimmung des Ammoniaks in den Brunnen- und Flusswässern nicht zulässig sei, und wurde dadurch in gewissem Grade das von Bolley (dies. Journ. **103**, 494) abgegebene Urtheil über die von Chapman (Zeitschr. Chem. 1867. S. 670) empfohlene colorimetrische Prüfungsmethode bei der Ammoniakbestimmung mittelst des genannten Reagens unterstützt und bestätigt.

Meine Bemühungen, zu diesem Zwecke ein anderweites Prüfungsverfahren zu finden, führten mich aber immer

Digitized by Google

wieder auf die Anwendung des Nessler'schen Reagens zurück, welches mit seiner Anwendung einige Eigenschaften und Erscheinungen verbindet, die es schliesslich für die quantitative Ammoniakbestimmung auf maassanalytischem Wege vollständig geeignet erscheinen liessen.

Aus der nun zum Abschluss gebrachten Bearbeitung dieses Verfahrens ergaben sich folgende für das Letztere von Wichtigkeit gewordene Thatsachen:

1) Eine bestimmte Concentration und Alkalinität vorausgesetzt, ist das Nessler'sche Reagens das genaueste Bestimmungs- und Erkennungsmittel für gelöste Ammoniakverbindungen.

2) Die aus der Wirkung des Reagens auf die Letzteren entstehende Verbindung hat eine constante, chemisch messbare Zusammensetzung.

3) Letztere Verbindung scheidet sich bei Anwesenheit gelöster Kalk- oder Magnesiaverbindungen, oder feinvertheilter Mineralstoffe schnell und vollständig ab, löst sich mit grosser Leichtigkeit in einer Auflösung von unterschwefligsaurem Natron und gestattet die Bestimmung des Quecksilbers in dieser Lösung, und damit indirect die Ammoniakbestimmung, auf maassanalytischem Wege.

ad 1. Die Empfindlichkeit des Nessler'schen Reagens nimmt mit seiner Alkalipität zu. Da sich aber in Bezug auf letztere aus experimentellen und öconomischen Gründen Grenzbestimmungen nothwendig machen, so ist nach den hierüber angestellten Versuchen folgende Mischung mit Vortheil bei den folgenden Untersuchungen angewendet worden: Man bedient sich, wie Chapman bereits vorgeschrieben, einer gesättigten Auflösung von 50 Grm. Jodkalium in wenig heissem Wasser und vermischt dieselbe mit Quecksilberchloridlösung, bis der entstehende rothe Niederschlag von Quecksilberjodid nicht mehr verschwindet, giesst dazu 160 Grm. Natronhydrat in concentrirter Lösung und bringt das Ganze mit destillirtem Wasser auf 1 Liter, erhält also eine 16procent. Aetznatronlösung, welcher man, zur schnelleren Abscheidung des mit dem Ammoniak der Lösungen und des zugefügten destillirten

Digitized by Google

Wassers erzeugten Niederschlages, 1 bis 2 Cc. einer concentrirten Sublimatlösung zufügt. Das so dargestellte Nessler'sche Reagens klärt sich nach kurzem Stehen und enthält in 100 Cc. nahezu 1,5 Grm. Quecksilber als Jodverbindung gelöst.

ad 2. Nach Nessler's Untersuchungen (Chem. Centr. 1856. S. 529) entsteht bei Zusatz von freiem Kali und Ammoniak zu einer Jodkalium-Jodquecksilberlösung bei wenig Kali ein hellerer, bei mehr Kali ein dunklerer rothbrauner Niederschlag von der Zusammensetzung $(NHg_4J + 2\,HO)$.[1])

Aus den in Folgendem gegebenen analytischen Belegen ergiebt sich, dass diese von Nessler angenommene Zusammensetzung, so viel dieselbe zunächst das atomistische Verhältniss des Quecksilbers zum Stickstoff betrifft, vollständig richtig und hierin gleichzeitig das Princip angedeutet ist, nach welchem man auch Spuren von Ammoniak mit Hülfe des Nessler'schen Reagens maassanalytisch nachweisen kann. Denn indem sich bei der Einwirkung der alkalischen Jodquecksilberlösung auf ammoniakhaltige Flüssigkeiten ein Jodammonium erzeugt, in welchem 4 Atome Wasserstoff durch 4 Atome Quecksilber vertreten sind, wird man gleichzeitig, unter Anwendung eines geeigneten Reagens, 14 Grm. Stickstoff oder 17 Grm. Ammoniak durch 400 Grm. Quecksilber bestimmen können.

Bei der Anwendung maassanalytischer Methoden ist aber ein derartiger günstiger Umstand, bei welchem geringe Mengen des zu bestimmenden Stoffes durch grössere Quantitäten äquivalenter Körper ausgedrückt werden, besonders beachtenswerth und die folgenden Untersuchungsresultate beweisen, auf welchen Grad von Genauigkeit und Sicherheit die Ammoniakbestimmung unter den genannten Verhältnissen gebracht werden kann.

ad 3. Die gelbe Färbung ammoniakhaltiger Wässer unter dem Einfluss des Nessler'schen Reagens erscheint bei längerem ruhigen Stehen der Flüssigkeiten als ein

---

[1]) Alte Atomgewichte: O = 8, Hg = 100, etc. (Die Red.)

Digitized by Google

höchst fein vertheilter Niederschlag, der sich um so schneller abscheidet, je härter ein Wasser ist, d. h. je mehr Kalk- oder Magnesiaverbindungen darin gelöst vorhanden sind. Letzterer Umstand ist das wesentlichste Hinderniss für die von Chapman empfohlene colorimetrische Ammoniakbestimmung, wie Bolley bereits nachgewiesen, gestaltet sich aber für die maassanalytische Methode zu einem grossen Vortheil, weil es hierdurch möglich wird, die sich abscheidende Quecksilberverbindung schnell und leicht zu isoliren und zur Titrirung verwerthbar zu machen. Zu dem Zwecke und aus diesem Grunde wird bei letzterem Verfahren zu den zu prüfenden Wässern 0,5—1,0 Cc. Bittersalzlösung (1 : 10) zugefügt, ehe der Zusatz des Nessler'schen Reagens erfolgt.

Die Abscheidung der hierdurch mit Magnesiahydrat mechanisch gemischten Jodquecksilberverbindung erfolgt dann sehr schnell, so dass man nach einigen Stunden die obere farblose Flüssigkeit abheben oder abgiessen und den kermesrothen Niederschlag auf einem Filter sammeln und mit Wasser auswaschen kann. Die Quecksilberverbindung löst sich dann, mit einer Auflösung von unterschwefligsaurem Natron (1 : 8) auf dem Filter übergossen, sofort vollständig auf, fliesst, mit Hinterlassung des Magnesiahydrates, klar durch, wird durch Auswaschen mit Wasser aus dem Filter vollständig entfernt und liefert nun eine Flüssigkeit, in welcher alles dem untersuchten Wasser angehörende Ammoniak in Form der Verbindung NHg_4J gelöst ist. Aus dieser Lösung scheidet eine titrirte Schwefelnatriumlösung das Quecksilber schnell und vollständig ab, so dass die verbrauchte Quantität der Letzteren direkt den Gehalt an Quecksilber oder Ammoniak repräsentirt.

Es würde aber die Anwendung von Kalium- oder Natriumsulfhydrat in der Methode, wie es die Zinkbestimmung darthut, manche Schwierigkeiten bieten, die zumal in der leichten Veränderlichkeit des Reagens selbst zu suchen sind und Veranlassung dazu wurden, für den vorliegenden Fall eine Schwefelalkalilösung herzustellen,

Digitized by Google

welche frei von Schwefelwasserstoffgas war und dadurch zu der Hoffnung auf grössere Haltbarkeit berechtigte. Von der Ansicht ausgehend, dass Polysulfurete der Alkalien, bei Anwesenheit freien Alkalis in Metalllösungen eingeführt, die Wirksamkeit von Monosulfureten erlangen, stellte ich eine Schwefelleberlösung dar, die sich sehr haltbar und für vorliegenden Zweck höchst brauchbar erwiesen hat.

In einen bedeckten Porzellantiegel wurde eine Mischung von 10 Grm. kohlensaurem Natron-Kali und 4 Grm. Schwefel bis zum ruhigen Fliessen geschmolzen, nach dem Erkalten in Wasser gelöst, 10 Grm. Natronhydrat zugesetzt und das Ganze mit Wasser auf 1 Liter gebracht. Die geklärte Lösung ist hochgelb gefärbt, schlägt das Quecksilber aus seiner in unterschwefligsaurem Natron gelösten Jodamidverbindung vollständig nieder und liefert stets klare, wasserhelle Filtrate. Sie ist, in einer gut geschlossenen Glasflasche reservirt, von wochenlang sich gleich bleibendem Wirkungswerthe und daher für die Maassanalyse mit Vortheil zu gebrauchen.

Bei den nun zu schildernden Untersuchungen, wie bei der in Rede stehenden Ammoniakbestimmung überhaupt, gelangten folgende Reagentien zur Anwendung:

Nessler's Reagens,
Lösung von unterschwefligsaurem Natron (1 : 8),
Bittersalzlösung (1 : 10),
Titrirte Schwefelleberlösung,
Bleizuckerpapier.

Zur Titrirung der Schwefelleberlösung bedient man sich einer Sublimatlösung von bestimmter Concentration. Bei den nachfolgenden Versuchen wurde eine solche verwendet, in welcher 100 Cc. 0,922 Grm. reines Quecksilberchlorid, entsprechend 0,6804 Grm. Quecksilber, gelöst enthielten.

10 Cc. dieser Lösung wurden mit kohlensaurem Ammoniak versetzt und der entstehende weisse Niederschlag

Digitized by Google

in demselben Gefässe durch Zusatz einiger Tropfen unterschwefligsauren Natrons gelöst. Bei den in dieser Weise angestellten fünf Versuchen wurde zu der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit aus der Bürette so lange Schwefelleberlösung zugesetzt, bis die Lösung im Becherglase unter Abscheidung eines körnigen, schwarzen Niederschlages von Schwefelquecksilber, der im Anfang der Reaction flockig erschien, sich zu klären begann und dann durch Ueberführung einzelner Tropfen auf schmale Streifen trockenen Bleizuckerpapiers einen schwachen braunen Ring entstehen liess.

Es wurden hierbei verbraucht:

12,15	Cc.	Schwefelleberlösung
12,10	„	„
12,05	„	„
12,10	„	„
12,10	„	„

Als Mittel dieser Versuche ergiebt sich, dass 12,10 Cc. Schwefelleberlösung verbraucht wurden, um 0,06804 Grm. Quecksilber abzuscheiden. 100 Cc. dieses Reagens entsprechen sonach 0,5623 Grm. Quecksilber. — Uebergehend nun zur Untersuchung der Zusammensetzung des mit dem Nessler'schen Reagens erzielten, kermesrothen Niederschlages wurden zunächst gleiche Mengen einer Salmiaklösung von bekanntem Gehalt zu wechselnden Mengen destillirten Wassers, und sodann wechselnde Mengen Salmiaklösung zu gleichen Mengen destillirten Wassers gefügt. Da das Letztere jederzeit Ammoniak enthält, so konnte nach diesem Verfahren dasselbe im Experimente gefunden und dadurch die eintretende Fehlerquelle ausser Einfluss auf das stöchiometrische Resultat gesetzt werden:

I. Versuchsreihe.

20 Cc. Nessler'sches Reagens wurden eingegossen in eine Mischung von

a.	0,010	Grm.	Salmiak	+ 0,5	Cc.	Bittersalzlösung	+	500	Cc.	Wasser
b.	0,010	„	„	+ 0,5	„	„	+	1000	„	„
c.	0,010	„	„	+ 0,5	„	„	+	1500	„	„
d.	0,010	„	„	+ 0,5	„	„	+	2000	„	„

Digitized by Google

Die erzielten Gemische wurden nach mehrstündigem ruhigen Stehen, wobei sie sich vollständig klärten, abgegossen, der Niederschlag abfiltrirt, mit destillirtem Wasser bis zum Aufhören der alkalischen Reaction ausgewaschen, mit Lösung von unterschwefligsaurem Natron übergossen und gelöst, in ein reines Becherglas filtrirt, das Filter gut ausgewaschen und das Filtrat mit Schwefelleberlösung titrirt: Es wurde verbraucht

für a. 13,9 Cc. der Letzteren
b. 14,4 „ „ „
c. 14,9 „ „ „
d. 15,4 „ „ „

Um aus diesen Werthen die Menge des für die Ammoniakbestimmung im angewendeten Salmiak verbrauchten Reagensvolumens zu erfahren, hat man Folgendes zu berücksichtigen: Aus den Werthen b. c. und d. ergiebt sich, dass durch die Vermehrung des destillirten Wassers um je 500 Cc. in b. c. und d. je 0,5 Cc. Schwefelleberlösung mehr als in a. gebraucht wurden, welche den durch den Ammoniakgehalt des destillirten Wassers entstandenen Quecksilberniederschlag anzeigten.

Diese Menge auf die Versuche a. b. c. und d. übertragen liefert:

a. 13,9 — 0,5 = 13,4 Cc. Schwefelleberlösung auf 0,010 Grm. Salmiak.
b. 14,4 — 1,0 = 13,4 „ „ „ 0,010 „ „
c. 14,9 — 1,5 = 13,4 „ „ „ 0,010 „ „
d. 15,4 — 2,0 = 13,4 „ „ „ 0,010 „ „

In 0,010 Grm. Salmiak sind 0,003177 Grm. Ammoniak enthalten, angezeigt durch 13,4 Cubikcentimeter Schwefelleberlösung, welche nach dem obigen Versuche $= \frac{0{,}5623 . 13{,}4}{100} = 0{,}075348$ Grm. Quecksilber anzeigen.

Aus dieser Versuchsreihe ergiebt sich daher, dass in dem durch das Nessler'sche Reagens erzeugten Niederschlage

Digitized by Google

75,348 Milligrm. Quecksilber äquivalent sind 3,177 Grm. Ammoniak = 2,6168 Grm. Stickstoff.

$\frac{2,6168}{14} = 0,18691 = 1$ Atom Stickstoff.

$\frac{75,348}{100} = 0,75348 = 4,03$ Atom Quecksilber.

Letztere Quotienten geben den Beweis, dass die Nessler'sche Formel richtig ist und dass in der erzeugten Verbindung auf 1 Atom Stickstoff 4 Atome Quecksilber enthalten sind.

II. Versuchsreihe.

In derselben wurden angewendet:

a. 0,0005 Grm. Salmiak + 0,5 Cc. Bittersalzlösung + 200 Cc. dest. Wasser
b. 0,0010 „ „ + 0,5 „ „ + 200 „ „ „
c. 0,0015 „ „ + 0,5 „ „ + 200 „ „ „
d. 0,0020 „ „ + 0,5 „ „ + 200 „ „ „

Diese Gemische wurden in hohen Aräometergefässen mit je 4 Cc. Nessler'schem Reagens gemischt, einige Stunden der Ruhe überlassen, das Geklärte abgegossen, der Niederschlag auf dem Filter gesammelt und damit wie in der ersten Versuchsreihe verfahren.

Zur Titrirung wurden hier gebraucht:

a. 0,85 Cc. Schwefelleberlösung
b. 1,50 „ „ } b—a = 0,65 Cc.
c. 2,15 „ „ } c—b = 0,65 „
d. 2,80 „ „ } d—c = 0,65 „

0,0005 Grm. Salmiak entsprechen demnach 0,65 Cc. Schwefelleberlösung. a — 0,65 = 0,2 Cc. ist demnach der für den Ammoniakgehalt des destillirten Wassers gebrauchte Reagensüberschuss.

0,5 Mgrm. Salmiak = 0,15888 Mgrm. Ammoniak = 0,11966 Mgrm. Stickstoff wurde durch 0,65 Cc. Schwefelleberlösung = $\frac{0,5623 . 0,65}{100}$ = 3,6549 Mgrm. Quecksilber angezeigt:

$\frac{0,11966}{14} = 0,008547 = 1$ Atom Stickstoff.

$\frac{3,6549}{100} = 0,036549 = 4,1$ Atom Quecksilber.

Digitized by Google

Auch diese Versuchsreihe rechtfertigt die Annahme von 1 Atom Stickstoff auf 4 Atom Quecksilber in der Nessler'schen Quecksilberverbindung. Gleichzeitig ergiebt sich hieraus, dass in 200 Cc. destillirtem Wasser, welche 0,2 Cc. Schwefelleberlösung beanspruchten, 0,047 Mgrm. Ammoniak, im Liter also 0,235 Mgrm. enthalten waren. Wollte man nun auch hochgegriffen die möglichen Beobachtungsfehler auf 0,1 Cc. der Schwefelleberlösung annehmen, was aber bei vorsichtiger Arbeit und bei Wiederholung der Versuche viel zu bedeutend, zumal das Bleizuckerpapier ein höchst empfindliches Reagens für die Controle der Erscheinungen ist, so würden doch mit absoluter Sicherheit immer noch 0,02 Mgrm. Ammoniak bestimmbar sein, wodurch der in der Einleitung gethane Ausspruch, dass das Nessler'sche Reagens, eine bestimmte Concentration vorausgesetzt, das untrüglichste und empfindlichste Reagens für die Nachweisung und Bestimmung des Ammoniaks in Fluss- und Brunnenwässern sei, vollständig gerechtfertigt wird. —

Um nun nach den im Vorhergehenden geschilderten Angaben die Bestimmung auszuführen, hat man Folgendes zu berücksichtigen:

Man misst sich in ein Aräometergefäss mit abgeschliffenem Rande 200 Cc. des zu untersuchenden Wassers, fügt 0,5 Cc. Bittersalzlösung und 4 Cc. Nessler's Reagens hinzu, bedeckt das Gefäss mit einem guten Korke oder einer aufgeschliffenen Glasplatte, schüttelt tüchtig um und lässt bis zur vollendeten Klärung ruhig stehen. Bisweilen hängt der entstehende flockige Niederschlag an den inneren Glaswandungen an, löst sich aber dann durch schwaches Rütteln am Gefässe leicht ab und setzt sich schnell zu Boden. Der entstandene Niederschlag ist stets roth gefärbt; nur bei höchst geringem Ammoniakgehalte erscheint er durch das vorwaltende Magnesiahydrat verdünnt und gelb gefärbt. Ist dies der Fall, so ist es vortheilhaft, wenigstens $^1/_2$ Liter Wasser in Untersuchung zu nehmen und dann mit der Menge des anzuwendenden Nessler'schen Reagens entsprechend zu steigen.

Digitized by Google

Das Abgiessen oder Abheben des über dem erzeugten Quecksilberniederschlage stehenden Wassers muss selbstverständlich mit grosser Vorsicht geschehen, um Verluste an Ersterem zu verhüten. Je länger man die Flüssigkeit in Ruhe lässt, desto fester setzt sich der Niederschlag zusammen, desto mehr Wasser kann man abgiessen, desto mehr Zeit erspart man bei dem Filtriren. Das Letztere muss in einer von Ammoniak und Schwefelwasserstoff möglichst freien Atmosphäre erfolgen, am Besten unter bedecktem Trichter. Das Auswaschen geht schnell von Statten und wird bis zum Aufhören der alkalischen Reaction des Filtrates mit kaltem destillirtem Wasser fortgesetzt. Ist dies beendet, so entfernt man die Waschwässer, stellt ein neues Becherglas unter den Trichter und übergiesst dessen noch nassen Inhalt bis an den Rand des Filters mit der Lösung von unterschwefligsaurem Natron (1 : 8). Der Niederschlag verschwindet auf dem Filter nach wenigen Minuten und fliesst gelöst in das Becherglas, während man das Filter noch mehrere Male mit destillirtem Wasser auswäscht. Das Filtrat kann 100 bis 150 Cc. betragen. Grössere Verdünnungen verlangsamen das Eintreten der Schwefelreaction auf dem Bleizuckerpapier. Es erfolgt nun die Titrirung des Filtrates mittelst Normal-Schwefelleberlösung. Der durch dieses Reagens zuerst entstehende Niederschlag ist flockig, die Flüssigkeit gelblich getrübt. In dem Maasse, als sich die Reaction ihrem Ende nähert, wird der Niederschlag schwarz und körnig, zumal bei recht fleissigem Umrühren mittelst eines Glasstabes; die Flüssigkeit, schnell sich klärend, wird durchsichtig und farblos. Tritt diese Erscheinung ein, so giebt man einen Tropfen der fast geklärten Flüssigkeit auf einen schmalen Bleizuckerpapierstreifen (durch Eintauchen von Filtrirpapier in Bleizuckerlösung (1 : 10) und Trocknen hergestellt und in Glassgefässen gut verschlossen aufbewahrt); es entsteht, wenn der geringste Ueberschuss des Schwefelreagens vorhanden ist, nach wenigen Secunden ein bräunlicher Ring an der Stelle, wo der Tropfen auffiel, während im Innern dieses Ringes die schwarzen Körnchen

Digitized by Google

von Schwefelquecksilber liegen. Die Anwendung einer schwachen Loupe erleichtert die Beobachtung der Erscheinung wesentlich. Sollte die Färbung des Ringes sofort und stark eintreten, so ist der Ueberschuss des Reagens zu gross, die Flüssigkeit nicht farblos, sondern gelblich gefärbt, und man kann mit Sublimatlösung zurücktitriren, was auch bei Anstellung der Controlversuche in den zwei Versuchsreihen zum Theil ausgeführt wurde. Indess einige Uebung und genaue Beobachtung der oben gegebenen Winke lässt das rechtzeitige Eintreten der Endreaction nicht übersehen. Da das unterschwefligsaure Natron nur auf den Quecksilberniederschlag lösend wirkt, so ist auch das trübste Wasser zur Ammoniakbestimmung verwendbar und bedarf keiner vorherigen Filtration. Zum Beispiel erfolgte an hiesiger Centralstelle die Ammoniakbestimmung in den Auslaugwässern einiger lehmhaltiger Bodenarten, welche sich aber so unvollständig klärten, dass dieselben noch völlig trüb zur Arbeit mit dem Nessler'schen Reagens verwendet werden mussten. Nach Zusatz des Letzteren erfolgte die Klärung schneller und die Filtration wurde dann unter Anwendung der Bunsen'schen Wasserluftpumpe ausserordentlich beschleunigt. Der auf dem Filter befindliche Niederschlag war gelbroth lehmig und lieferte nach dem Uebergiessen mit unterschwefligsaurem Natron ein völlig klares Filtrat, in welchem 3,8 Mgrm. Ammoniak, aus 100 Grm. Lehmboden erhalten, nachgewiesen werden konnten.

Das im Vorstehenden beschriebene Verfahren ist dazu bestimmt, neben der Reaction mit alkalischer Silberlösung auf organische Stoffe, und der Reaction mit Indigolösung auf Salpetersäure, Verwendung bei der Untersuchung der Fluss- und Brunnenwässer zu erfahren, um das Urtheil über den sanitären Werth dieser Flüssigkeiten zu erleichtern und abzurunden.

Digitized by Google

Die specifischen Gewichte einiger wässrigen Lösungen;[1]

von

Benno Franz.

Bewogen durch den Mangel an Bestimmungen der specifischen Gewichte wässriger Lösungen selbst solcher Körper, mit denen viele Zweige der chemischen Industrie fast täglich in Berührung kommen, hatte ich schon vor einiger Zeit eine Reihe von Tabellen vorläufig solcher Lösungen entworfen, welche für mich ein praktisches Interesse besitzen.

Nicht nur diese allein, sondern auch eine Reihe anderer Bestimmungen von specifischen Gewichten übergebe ich hiermit der Oeffentlichkeit, in der Hoffnung, dass bei der Zeitersparniss und Bequemlichkeit, welche derartige Tabellen zur unmittelbaren und raschen Gehaltsbestimmung in der Praxis bieten, dieselben nicht ganz unfreundlich aufgenommen werden dürften.

Ich beginne damit, die Methode zu besprechen, deren ich mich zur Ausführung vorliegender Arbeit bediente, da die Kenntniss derselben, sowie der etwa in ihr liegenden Fehlerquellen einen Schluss auf die Genauigkeit der Resultate ziehen lässt.

Wie die Salze, mit denen die Untersuchungen angestellt sind, bereitet, und wie sie auf ihre Reinheit und ihre Zusammensetzung (wo letztere festzustellen nöthig war) geprüft wurden, wird bei den einzelnen Verbindungen Erwähnung finden.

Die direkten Bestimmungen geschahen von 5 zu 5 p.C., die dazwischen liegenden Werthe wurden durch Interpolation gefunden.

---

[1]) In dieser Abhandlung sind die alten Atomgewichte und die früheren Formeln gebraucht. (D. Red.)

Digitized by Google

Als Normaltemperatur galt 14,0° R. = 17,5° C. Die gesättigten Lösungen wurden durch Herstellen heiss gesättigter Lösungen erhalten, die man so lange der Ruhe überliess, als sich noch Krystalle ausschieden. — Meist nach zwei- bis dreitägigem Stehen waren sie zur Bestimmung fertig, nur die Kobalt- und Nickelsalze zeigten das Bestreben, übersättigte Lösungen zu bilden und den Ueberschuss erst nach längerer Zeit völlig auskrystallisiren zu lassen.

Das Herstellen der untersuchten Lösungen geschah mit peinlichster Sorgfalt, die letzten Tropfen des hinzu zu fügenden Wassers wurden stets mittelst einer Pipette mit enger Ausflussöffnung zugegeben.

I. Methode der Bestimmung.

Die Bestimmungen wurden zum Theil mit der hydrostatischen Waage, zum Theil, da ich eine Waage besass, die bei 1½ Kilo Belastung nach 2 Decigramme angab, unmittelbar mit Literflaschen ausgeführt.

Die letztere Bestimmungsart wurde zumal da gewählt, wo sehr dicke Lösungen vorlagen, für welche die hydrostatische Waage eine geringe Empfindlichkeit besitzt. Die Anwendung von Literflaschen bietet in der That, wenn man eine nur leidlich gute Waage hat, einige gar nicht unerhebliche Vorzüge. So ist die Einhaltung der Normaltemperatur eine bei weitem weniger schwierige und mühevolle Arbeit, als bei der hydrostatischen Waage und dem 1000 Granfläschchen.

Während die verhältnissmässig geringen Mengen Flüssigkeit, mit denen man bei den beiden letzteren zu thun hat, bei der Bestimmung selbst ein Schwanken der Temperatur äusserst begünstigen, kommt dieser Umstand bei Anwendung von Literflaschen fast gar nicht in Betracht, da die bedeutenden Quantitäten Flüssigkeit, mit denen man arbeitet, weit weniger den geringen Temperaturschwankungen der umgebenden Luft ausgesetzt sind.

Digitized by Google

Unbedenklich kann man die Bestimmungen hinter einander vollziehen, wenn man erst die Temperatur des Arbeitszimmers annähernd, die Temperatur der zu verwendenden Lösungen genau auf 17,5° C. gebracht hat. — Die Einhaltung der angenommenen Normaltemperatur ist aber ein Umstand von nicht zu unterschätzender Wichtigkeit, da die specifischen Gewichte wässriger Lösungen, zumal bei niederen Temperaturgraden, bei verschiedenen Temperaturen recht bedeutenden Schwankungen unterworfen sind. Ferner ist die Leichtigkeit zu erwähnen, mit der man sich, im Besitz einer guten Waage bei nur einiger Sorgfalt, eine Reihe genauer Literflaschen selbst herzustellen vermag.

Auch die Bequemlichkeit, welche dieselben bei dem Reinigen, Trocknen und Füllen gewähren, ist ein nicht zu vergessender Umstand.

Vor der hydrostatischen Waage hat die Literflasche ferner, mit dem 1000 Granfläschchen gemein, den Vorzug, dass jede lästige Rechnung (mit Ausnahme der allen dreien gemeinsamen Correcturen) in Wegfall kommt, da das gefundene Gewicht, nach Abzug der Tara des Kolbens, durch Division mit 1000 unmittelbar das scheinbare specifische Gewicht ergiebt.

Die sonstige Genauigkeit der mit der Literflasche gemachten Bestimmungen betreffend, berücksichtige man, dass mit einer Waage gearbeitet wurde, die bei mehr als 1½ Kilo Belastung noch 2 Decigrm. anzugeben vermag, dass also, bei sonstiger Sorgfalt, erst in der vierten Decimale ein Fehler von 1 entstehen konnte. Dies ist eine Genauigkeit, welche nicht nur praktischen, sondern auch wissenschaftlichen Ansprüchen Genüge leistet.

Ich habe bei jeder einzelnen Bestimmung bemerkt, auf welche Weise sie ausgeführt sind, ob mit der hydrostatischen Waage oder mit der Literflasche.

Als Barometerstand ist, wenn nicht allzu grosse Schwankungen stattfanden, der mittlere auf 0° reducirte Tagesbarometerstand notirt. Ich hatte mir die Lösungen immer

Digitized by Google

derart hergerichtet, dass ich eine Anzahl Bestimmungen an einem Tage auszuführen vermochte. Es verminderten sich dadurch die weitläufigen Berechnungen des Gewichtes des verdrängten Luftvolumens bei verschiedenen Barometerständen.

Wie bekannt, wird durch die direkten Wägungen nicht das absolute, d. h. auf Wägungen im luftleeren Raume sich beziehende specifische Gewicht, sondern nur das scheinbare gefunden, welches um den Betrag der durch den Kolben nebst Inhalt oder bei der hydrostatischen Waage durch den Glaskörper verdrängten Luft zu leicht, um den Betrag derjenigen Luftmenge dagegen, welche auf der anderen Seite durch die aufgelegten Gewichte verdrängt wurde, zu schwer erhalten werden muss.

Man muss deshalb den einen der bei Anwendung von Literflaschen bedeutenden Beträge von dem Wägungsresultate in Abrechnung, den anderen dagegen in Zuzug bringen.

Die bei Bestimmungen mit der hydrostatischen Waage vorzunehmenden Correcturen waren folgende: Der Glaskörper wog bei 27″ 3‴ und 17,5° C.

$$c = 40{,}2 \text{ Grm.}$$

In Wasser von 17,5° C. betrug sein Gewicht nur noch

$$c_1 = 26{,}645 \text{ Grm.}$$

Er verdrängte mithin

$$40{,}2 - 26{,}645 = 13{,}555 \text{ Grm. HO von } 17{,}5°.$$

Das Volumen eines Gramms Wasser von 4° C. wird bekanntlich als 1 Cc. bezeichnet. Da aber 1 Grm. Wasser von 17,5° nach Kopp 1,00122 Cc. beträgt, so nehmen jene 13,555 Grm. Wasser von 17,5° ein Volumen ein von

$$13{,}555 \times 1{,}00122 = 13{,}5715371 \text{ Cc.}$$

Dieses Volumen Luft aber wiegt, wenn man annimmt, dass die Luft mit Wasserdampf gesättigt sei,[1]) und wenn

[1]) In den von Regnault, Morin und Brix angestellten vergleichenden Wägungen des Berliner Normalkilogramms mit dem französischen, ist der Gehalt an Wasserdampf zu $^2/_3$ der Saturation

Digitized by Google

man 1 Cc. trockner Luft von 0° und bei 760 Mm. Barometerstand nach Regnault's Bestimmungen[1]) mit 0,001293 berechnet,

$$p = 0{,}001293 \frac{V(B-E)}{(1 \times 0{,}00367\ t)\,N}$$

Es ist:

p = absolutes Gewicht
V = Luftvolumen
B = herrschender Barometerstand
E = Tension des Wasserdampfes
N = Normalbarometerstand
t = Temperatur
0,00367 = Ausdehnungscoëfficient der Luft.

Das Gewicht des Glaskörpers war daher in Rechnung zu bringen mit

$$c = 40{,}2 - p \text{ Grm.}$$

Zur Ermittelung des bei Anwendung von Literflaschen in Zuzug zu bringenden Gewichtes wurde das specifische Gewicht der betreffenden Glassorte, aus der die Literflaschen gefertigt waren, bestimmt. Dasselbe betrug bei 17,5°

$$S = 2{,}85.$$

Wenn

P = Tara des Kolbens
S = spec. Gewicht des Glases } bei 17,5°
V = Volumen
t = Temperatur,

so ist

$$V = \frac{P}{S}$$

Da, wie erwähnt, die Luft als mit Wasserdampf gesättigt

---

angenommen. Cfr. Rapport sur les comparaisons qui ont été faites à Paris en 1859 et 1860 de plusieurs Kilogrammes en platine et en laiton avec le Kilogramme prototype en platine des Archives Impériales. — Etudes sur les diverses circonstances qui peuvent influer sur l'exactitude des pesées par MM. Regnault, Morin et Brix. Berlin 1861.

[1]) Bunsen in seinen geometr. Methoden nimmt 0,001296.

Digitized by Google

betrachtet wird, so wiegt dieses $\frac{P}{S}$ betragende Luftvolumen nach obiger Formel:

$$p = \frac{0{,}001293 \cdot P\,(B - E)}{(1 + 0{,}00367\,t)\,SN}.$$

Endlich ist bei Anwendung von Literflaschen noch das durch den Inhalt verdrängte Luftvolumen in Anrechnung zu bringen.

Die Literflaschen waren bei 17,5° hergestellt, d. h. es war ihnen als Inhalt das Volumen gegeben, welches 1000 Grm. Wasser bei 17,5° einnehmen. Dasselbe beträgt aber offenbar so viel Mal mehr Cc., als Wasser von 4° C. dichter ist als das von 17,5°.

Das Volumen des Wassers von 17,5° beträgt nach Kopp, wenn bei 4° = 1

$$V = 1{,}00122.$$

Es nehmen also jene 1000 Grm. ein wirkliches Volumen von 1001,22 Cc. ein, deren Gewicht nach obiger Formel zu bestimmen war.

Andererseits nun musste das Gewicht des durch die aufgelegten Gewichtsstücke verdrängten Luftvolumens von dem gefundenen Werthe in Abzug gebracht werden. Leicht verständlich! Die aufgelegten Gewichte werden um das Gewicht des durch sie verdrängten Luftvolumens leichter. Man muss folglich bei gleicher Belastung, wenn die Wägung im lufterfüllten Raume geschieht, um so viel mehr Gewichte zur Herstellung des Gleichgewichtes auflegen, als das Gewicht des durch die Gewichtsstücke verdrängten Luftvolumens beträgt, als wenn die Wägung im luftleeren Raume ausgeführt wird. Die Gewichte waren von Messing, dessen spec. Gewicht bei 17,5°

$$S = 8{,}34$$

betrug.

Das in Abzug zu bringende Gewicht p beträgt mithin, wenn

Digitized by Google

$$P = \text{aufgelegte Gewichtsstücke}$$
$$S = \text{specifisches Gewicht} \quad \Big\} \text{ bei } 17{,}5^0$$
$$p = \frac{0{,}001293\, P\,(B - E)}{8{,}34\,(1 + 0{,}00367 \,.\, 17{,}5)\,760}$$

Es ist bereits von Gerlach[1]) eine Tabelle berechnet worden über das Gewicht von 100 Cc. Luft bei Temperaturen zwischen 0 und 30° und verschiedenen Barometerständen. Ich hatte mich derselben bei meinen Correcturen bedient und lasse sie deshalb nachstehend folgen.

Das Gewicht von 1 Cc. trockner Luft ist nach Regnault's Bestimmungen bei 0° und 760 Mm. Barometerstand zu 0,001293 angenommen.

Als Tension des Wasserdampfes sind die Tabellen von Magnus benutzt.

Gewichte von 100 Cc. atmosphärischer Luft in Grm. ausgedrückt bei 26, 27, 28 und 29 Par. Zoll Barometerstand und 0° bis 30° C. Temperatur, mit Berücksichtigung des, der jedesmaligen Temperatur entsprechenden Feuchtigkeitsgehaltes beim Grade der Sättigung:

°C.	26″	27″	28″	29″
0	0,118990	0,123596	0,128203	0,132809
1	0,118497	0,123086	0,127676	0,132266
2	0,118003	0,122576	0,127149	0,131722
3	0,117510	0,122066	0,126622	0,131179
4	0,117016	0,121566	0,126096	0,130636
5	0,116523	0,121046	0,125569	0,130092
6	0,116024	0,120531	0,125038	0,129545
7	0,115424	0,120016	0,124607	0,128999
8	0,115035	0,119501	0,123976	0,128452
9	0,114526	0,118986	0,123446	0,127905
10	0,114027	0,118471	0,122915	0,127358
11	0,113517	0,117945	0,122373	0,126801
12	0,113006	0,117419	0,121832	0,126244
13	0,112496	0,116893	0,121290	0,125687
14	0,111984	0,116367	0,120749	0,125130
15	0,111475	0,115841	0,120207	0,124573

[1]) Spec. Gewichte der gebräuchlichsten Salzlösungen bei verschiedenen Concentrationsgraden von Dr. G. Th. Gerlach.

Digitized by Google

°C.	26″	27″	28″	29″
16	0,110945	0,115296	0,119647	0,123998
17	0,110414	0,114751	0,119087	0,123423
18	0,109884	0,114206	0,118527	0,122848
19	0,109354	0,113660	0,117967	0,122273
20	0,108824	0,113115	0,117407	0,121698
21	0,108268	0,112545	0,116823	0,121100
22	0,107712	0,111975	0,116238	0,120501
23	0,107157	0,111405	0,115654	0,119903
24	0,106601	0,110835	0,115070	0,119304
25	0,106045	0,110265	0,114486	0,118701
26	0,105447	0,109653	0,113859	0,118065
27	0,104848	0,109040	0,113232	0,117424
28	0,104249	0,108427	0,112605	0,116783
29	0,103650	0,107814	0,111979	0,116143
30	0,103051	0,107202	0,111352	0,115502

Zur Erleichterung der Bestimmungen hatte ich mir eine Reihe von 10 Literflaschen, sämmtlich aus derselben Glassorte, angefertigt, die ich in der Folge mit $L_1 - L_{10}$ bezeichnen werde. — Findet sich also vor irgend einer Bestimmung das Zeichen L_1, L_2 etc., so bedeutet dies, dass dieselbe mit der Literflasche 1, 2 etc. ausgeführt ist. — Ich habe das gethan, um ein späteres Nachrechnen zu ermöglichen. Wie ich oben bereits erwähnt, betrug das spec. Gewicht der betreffenden Glassorte bei 17,5° C.

$$S = 2{,}85.$$

Die verschiedenen Flaschen hatten deshalb folgendes Volumen:

Nr.	Tara	Volumen = P : S
1	98,1	98,1 : 2,85 = 34,43
2	100,0	100,0 : 2,85 = 35,09
3	101,2	101,2 : 2,85 = 35,51
4	101,6	101,6 : 2,85 = 35,65
5	101,8	101,8 : 2,85 = 35,72
6	102,5	102,5 : 2,85 = 35,95
7	102,6	102,6 : 2,85 = 36,00
8	102,8	102,8 : 2,85 = 36,06
9	104,0	104,0 : 2,85 = 36,49
10	104,1	104,1 : 2,85 = 36,52

Digitized by Google

Nach diesen einleitenden Erörterungen sei es mir gestattet, nun zu den Bestimmungen selbst überzugehen.

II. Ausgeführte Bestimmungen.

Es sind von mir folgende Salzlösungen untersucht worden:

1) Chlorverbindungen.

a. Eisenchlorid = Fe_2Cl_3
b. Kobaltchlorür = $CoCl$
c. Nickelchlorür = $NiCl$
d. Kupferchlorid = $CuCl$

2) Schwefelsaure Salze und schwefelsaure Doppelsalze.

a. schwefelsaures Eisenoxyd = $Fe_2O_3 . 3\,SO_3$
b. Eisenalaun = $KO . SO_3 + Fe_2O_3 . 3\,SO_3 + 24\,aq.$
c. Chromalaun = $KO . SO_3 + Cr_2O_3 . 3\,SO_3 + 24\,aq.$

3) Salpetersaure Salze.

a. salpetersaurer Kalk = $CaO . NO_5$
b. salpetersaures Eisenoxyd = $Fe_2O_3 . 3\,NO_5$
c. salpetersaures Zink = $ZnO . NO_5$
d. salpetersaures Cadmium = $CdO . NO_5$
e. salpetersaures Kobalt = $CoO . NO_5$
f. salpetersaures Nickel = $NiO . NO_5$
g. salpetersaures Kupfer = $CuO . NO_5$

4) Essigsaure Salze.

a. essigsaures Natron = $NaO . \dot{A}$
b. essigsaurer Kalk = $CaO . \dot{A}$
c. essigsaurer Baryt = $BaO . \dot{A}$.

5) Oxalsäure und deren Salze.

a. Oxalsäure = $C_2O_3 + 3\,aq.$
b. neutral. oxalsaures Kali = $KO . C_2O_3 + HO$
c. zweifach oxalsaures Kali = $KO . 2\,C_2O_3 + 3\,HO$
d. vierfach oxalsaures Kali = $KO . 4\,C_2O_3 + 7\,HO$.

Digitized by Google

Die spec. Gewichte der Eisenchloridlösungen.

$t = 17{,}5^0$ C.
$B = 27''\ 8'''$
$Fe_2Cl_3 = 162{,}5$
34,461 p.C. Fe
65,539 „ Cl.

			Differenzen
Die 5procentige Lösung	=	1,0365	
„ 10 „	„ =	1,0734	0,0369
„ 15 „	„ =	1,1134	0,0400
„ 20 „	„ =	1,1542	0,0408
„ 25 „	„ =	1,2052	0,0510
L_7 „ 30 „	„ =	1,2568	0,0516
L_6 „ 35 „	„ =	1,3093	0,0525
L_5 „ 40 „	„ =	1,3622	0,0529
L_4 „ 45 „	„ =	1,4242	0,0620
L_3 „ 50 „	„ =	1,4867	0,0625
L_2 „ 55 „	„ =	1,5582	0,0715
L_1 „ 60 „	„ =	1,6317	0,0735

Aus den gefundenen spec. Gewichten ist nachstehende Tabelle für die Eisenchloridlösungen berechnet worden.

p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.
1	1,0073	13	1,0974	25	1,2052	37	1,3805	49	1,4742
2	1,0146	14	1,1054	26	1,2155	38	1,3411	50	1,4867
3	1,0219	15	1,1134	27	1,2258	39	1,3517	51	1,5010
4	1,0292	16	1,1215	28	1,2365	40	1,3622	52	1,5153
5	1,0365	17	1,1297	29	1,2464	41	1,3746	53	1,5296
6	1,0439	18	1,1378	30	1,2568	42	1,3870	54	1,5439
7	1,0513	19	1,1458	31	1,2673	43	1,3994	55	1,5582
8	1,0587	20	1,1542	32	1,2778	44	1,4118	56	1,5729
9	1,0661	21	1,1644	33	1,2883	45	1,4242	57	1,5876
10	1,0734	22	1,1746	34	1,2988	46	1,4367	58	1,6023
11	1,0814	23	1,1848	35	1,3093	47	1,4492	59	1,6170
12	1,0894	24	1,1950	36	1,3199	48	1,4617	60	1,6317

Die verwendeten Eisenchloridlösungen wurden erhalten durch Auflösen von metallischem Eisen in Salzsäure und Oxydiren des gebildeten Eisenchlorürs mittelst Chlorgases. — Die überschüssige Salzsäure wurde im Wasserbade weggedampft und die Lösungen von bekanntem Gehalt mit Hülfe der Maassanalyse hergestellt.

Digitized by Google

Als Handelswaare findet sich ein festes Eisenchlorid, welches meist in schön gelben Stücken als Ferrum sesquichloratum crystallisatum zu dem billigen Preise von 20 Thlr. pr. Centner verkauft wird.

Es ist in Wasser fast völlig löslich, indessen beachte man, wenn man eine derartige Lösung mittelst der Bestimmung des spec. Gewichtes auf ihren Procentgehalt untersuchen will, dass dasselbe oft nicht unbeträchtliche Mengen freier Salzsäure enthält, die natürlich das spec. Gewicht beeinflussen.

Die spec. Gewichte der Kobaltchlorürlösungen:

$t = 17{,}5^0$ C
$B = 27'' 8'''$
$CoCl = 64{,}96$
45,41 p.C. Co
54,59 „ Cl

		Differenzen
Die 5 procentige Lösung	= 1,0496	
		0,0501
10 „ „	= 1,0997	
		0,0582
15 „ „	= 1,1579	
		0,0666
20 „ „	= 1,2245	
		0,0757
25 „ „	= 1,3002	
Gesättigte Lösung	= 1,3613.	

Hieraus berechnet sich für die Kobaltchlorürlösungen folgende Tabelle:

p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.
1	1,0099	6	1,0595	11	1,1112	16	1,1711	21	1,2396
2	1,0198	7	1,0695	12	1,1228	17	1,1844	22	1,2547
3	1,0297	8	1,0795	13	1,1344	18	1,1977	23	1,2698
4	1,0396	9	1,0895	14	1,1460	19	1,2110	24	1,2849
5	1,0496	10	1,0997	15	1,1579	20	1,2245	25	1,3002

Die verwendeten Lösungen wurden erhalten durch Auflösen von metallischem Kobalt in Salpetersalzsäure und Verdampfen des Säureüberschusses im Wasserbade.

Digitized by Google

Die spec. Gewichte der Nickelchlorürlösungen:

$t = 17{,}5^0$ C.
$B = 27'' 8'''$
$NiCl = 64{,}96$
45,41 p.C. Ni
54,59 „ Cl.

		Differenzen
Die 5 procentige Lösung	= 1,0493	
		0,0502
10 „ „	= 1,0995	
		0,0583
15 „ „	= 1,1578	
		0,0667
20 „ „	= 1,2245	
		0,0758
25 „ „	= 1,3003	

Hieraus berechnet sich für die Nickelchlorürlösungen folgende Tabelle:

p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.
1	1,0099	6	1,0595	11	1,1112	16	1,1711	21	1,2396
2	1,0198	7	1,0695	12	1,1228	17	1,1844	22	1,2547
3	1,0297	8	1,0795	13	1,1344	18	1,1977	23	1,2698
4	1,0396	9	1,0895	14	1,1460	19	1,2110	24	1,2849
5	1,0493	10	1,0995	15	1,1579	20	1,2245	25	1,3002

Die Lösungen wurden auf dieselbe Weise erhalten, wie die entsprechenden Kobaltlösungen.

Die Uebereinstimmung, welche beide Tabellen zeigen (die direkt gemachten Bestimmungen differiren erst in der vierten Decimale um 1, 2 höchstens 3), ist eine so grosse, dass man wohl behaupten darf, sie ist eine absolute, wie dies denn bei dem gleichen Mischungsgewicht des Kobalts und Nickels zu erwarten stand.

Die spec. Gewichte der Kupferchloridlösungen.

$t = 17{,}5^0$ C.
$B = 27'' 8'''$
$CuCl = 67{,}2$
47,173 p.C. Cu
52,827 „ Cl.

Digitized by Google

				Differenzen
Die	5 procentige	Lösung	= 1,0455	
	10 „	„	= 1,0920	0,0465
	15 „	„	= 1,1565	0,0645
	20 „	„	= 1,2223	0,0658
	25 „	„	= 1,2918	0,0695
	30 „	„	= 1,3618	0,0700
	35 „	„	= 1,4447	0,0829
	40 „	„	= 1,5284	0,0837

Hieraus berechnet sich für die Kupferchloridlösungen folgende Tabelle:

p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.
1	1,0091	9	1,0827	17	1,1827	25	1,2918	33	1,4116
2	1,0182	10	1,0920	18	1,1958	26	1,3058	34	1,4287
3	1,0273	11	1,1049	19	1,2089	27	1,3198	35	1,4447
4	1,0364	12	1,1178	20	1,2223	28	1,3338	36	1,4615
5	1,0455	13	1,1307	21	1,2362	29	1,3478	37	1,4782
6	1,0548	14	1,1436	22	1,2501	30	1,3618	38	1,4949
7	1,0641	15	1,1565	23	1,2640	31	1,3784	39	1,5116
8	1,0734	16	1,1696	24	1,2779	32	1,3950	40	1,5284

Die Lösungen wurden dargestellt durch Fällen von Kupfervitriol mittelst kohlensauren Natrons, Lösen des kohlensauren Kupferoxydes in Salzsäure und Verdampfen des Säureüberschusses im Wasserbade.

Die specifischen Gewichte der schwefelsauren Eisenoxydlösungen.

$t = 17{,}5^{0}$ C.
$B = 27'' 7'''$
$Fe_2O_3 . 3\,SO_3 = 200$

40,000 p.C. Fe_2O_3
60,000 „ SO_3.

Digitized by Google

			Differenzen
	Die 5procentige Lösung	= 1,0426	
	„ 10 „ „	= 1,0854	0,0428
	„ 15 „ „	= 1,1324	0,0470
	„ 20 „ „	= 1,1825	0,0502
	„ 25 „ „	= 1,2426	0,0600
L_7	„ 30 „ „	= 1,3090	0,0664
L_6	„ 35 „ „	= 1,3782	0,0692
L_5	„ 40 „ „	= 1,4506	0,0724
L_4	„ 45 „ „	= 1,5298	0,0792
L_3	„ 50 „ „	= 1,6148	0,0850
L_2	„ 55 „ „	= 1,7050	0,0902
L_1	„ 60 „ „	= 1,8006	0,0956

Hieraus berechnet sich für die schwefelsauren Eisenoxydlösungen folgende Tabelle:

p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.
1	1,0085	13	1,1136	25	1,2426	37	1,4072	49	1,5978
2	1,0170	14	1,1230	26	1,2559	38	1,4217	50	1,6148
3	1,0255	15	1,1324	27	1,2692	39	1,4362	51	1,6328
4	1,0340	16	1,1424	28	1,2825	40	1,4506	52	1,6508
5	1,0426	17	1,1524	29	1,2958	41	1,4665	53	1,6688
6	1,0512	18	1,1624	30	1,3090	42	1,4824	54	1,6868
7	1,0598	19	1,1724	31	1,3229	43	1,4983	55	1,7050
8	1,0684	20	1,1826	32	1,3368	44	1,5142	56	1,7241
9	1,0770	21	1,1946	33	1,3507	45	1,5298	57	1,7432
10	1,0854	22	1,2066	34	1,3646	46	1,5468	58	1,7623
11	1,0948	23	1,2186	35	1,3782	47	1,5638	59	1,7814
12	1,1042	24	1,2306	36	1,3927	48	1,5808	60	1,8006

Die Lösungen wurden erhalten durch Oxydiren von Eisenvitriol mittelst Salpetersäure, Fällen des schwefelsauren Eisenoxydes mit Ammoniak und Lösen des ausgewaschenen Niederschlages in der berechneten Menge Schwefelsäure.

Bei Prüfung der käuflichen schwefelsauren Eisensolution mittelst dieser Tabelle, gehe man vorsichtig zu Werke. — Man berücksichtige nämlich, dass diese Art schwefelsaurer Eisenoxydlösung hergestellt wird durch Lösen von Eisenvitriol, Zugeben der nöthigen Menge Schwefelsäure und Oxydiren des Eisenoxyduls mittelst nach und nach hinzugefügter Salpetersäure.

Digitized by Google

Da man stets etwas mehr als die berechnete Menge Schwefelsäure zuzusetzen pflegt, so enthalten die Lösungen, neben wechselnden Mengen Salpetersäure, stets mehr oder minder grosse Mengen freier Schwefelsäure.

Die schwefelsauren Eisenoxydlösungen zeigen in der Regel ein spec. Gewicht von 1,3804 = 40° B., von welcher Stärke sie meist im Handel verlangt werden.

Bei verschiedenen Proben, deren Gehalt ich gewichtsanalytisch und mit Hülfe vorstehender Tabelle bestimmt hatte, zeigten sich Differenzen von $^1/_2$—$1^1/_2$ p.C., die gewichtsanalytisch weniger gefunden wurden, als durch Bestimmung des spec. Gewichtes.

Die spec. Gewichte der Eisenalaunlösungen.

$$t = 17{,}5^0$$
$$B = 27'' 7'''$$
$$KO.SO_3 + Fe_2O_3.3SO_3 + 24\ aq. = 503{,}11$$

9,364	p.C.	KO	$KO.SO_3$
7,951	„	SO_3	
15,901	„	Fe_2O_3	$Fe_2O_3.3SO_3$
23,853	„	SO_3	
42,931	„	HO.	

			Differenzen
	Die 5 procentige Lösung	= 1,0268	
	„ 10 „ „	= 1,0466	0,0198
	„ 15 „ „	= 1,0672	0,0206
	„ 20 „ „	= 1,0894	0,0222
L_2	„ 25 „ „	= 1,1136	0,0242
L_1	„ 30 „ „	= 1,1422	0,0286

Hieraus berechnet sich für die Eisenalaunlösungen folgende Tabelle:

p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.
1	1,0054	7	1,0348	13	1,0589	19	1,0848	25	1,1136
2	1,0108	8	1,0388	14	1,0630	20	1,0894	26	1,1193
3	1,0162	9	1,0428	15	1,0672	21	1,0942	27	1,1250
4	1,0216	10	1,0466	16	1,0716	22	1,0990	28	1,1307
5	1,0268	11	1,0507	17	1,0760	23	1,1038	29	1,1364
6	1,0308	12	1,0548	18	1,0804	24	1,1086	30	1,1422

Digitized by Google

Zur Herstellung der Lösungen wurde wiederholt umkrystallisirter Eisenalaun verwendet.

Die spec. Gewichte der Chromalaunlösungen.

$t = 17{,}5^0$ C.

$B = 27'' 8'''$

$KO.SO_3 + Cr_2O_3.3SO_3 + 24$ aq. $= 499{,}59$

9,429 p.C.	KO	$KO.SO_3$
8,006 „	SO_3	
10,505 „	Cr_2O_3	
24,018 „	SO_3	
48,042 „	HO.	

			Differenzen
Die 5procentige Lösung	=	1,0174	
„ 10 „ „	=	1,0342	0,0168
„ 15 „ „	=	1,0524	0,0182
„ 20 „ „	=	1,0746	0,0222
„ 25 „ „	=	1,1004	0,0258
L_9 „ 30 „ „	=	1,1274	0,0270
L_8 „ 35 „ „	=	1,1572	0,0298
L_7 „ 40 „ „	=	1,1896	0,0324
L_6 „ 45 „ „	=	1,2352	0,0456
L_5 „ 50 „ „	=	1,2894	0,0542
L_4 „ 55 „ „	=	1,3704	0,0810
L_3 „ 60 „ „	=	1,4566	0,0862
L_2 „ 65 „ „	=	1,5452	0,0886
L_1 „ 70 „ „	=	1,6362	0,0910

Hieraus berechnet sich für die Chromalaunlösung folgende Tabelle:

p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.
1	1,0035	11	1,0378	21	1,0798	31	1,1334	41	1,1987
2	1,0070	12	1,0414	22	1,0850	32	1,1394	42	1,2078
3	1,0105	13	1,0450	23	1,0902	33	1,1454	43	1,2169
4	1,0140	14	1,0486	24	1,0954	34	1,1514	44	1,2260
5	1,0174	15	1,0524	25	1,1004	35	1,1572	45	1,2352
6	1,0209	16	1,0568	26	1,1060	36	1,1637	46	1,2460
7	1,0244	17	1,0612	27	1,1116	37	1,1702	47	1,2568
8	1,0279	18	1,0656	28	1,1172	38	1,1767	48	1,2676
9	1,0314	19	1,0700	29	1,1228	39	1,1832	49	1,2784
10	1,0342	20	1,0746	30	1,1274	40	1,1896	50	1,2894

Digitized by Google

p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.
51	1,3056	55	1,3704	59	1,4392	63	1,5097	67	1,5816
52	1,3218	56	1,3876	60	1,4566	64	1,5274	68	1,5998
53	1,3380	57	1,4048	61	1,4743	65	1,5452	69	1,6180
54	1,3542	58	1,4220	62	1,4920	66	1,5634	70	1,6362

Zu den Lösungen wurde gut krystallisirter, nicht verwitterter Chromalaun verwendet.

Die spec. Gewichte der salpetersauren Kalklösungen.

$t = 17{,}5^0$ C.
$B = 27'' 8'''$
$CaO.NO_5 = 82$
34,15 p.C. CaO
65,85 „ NO_5.

			Differenzen
Die	5 procentige	Lösung = 1,0451	
„	10 „	„ = 1,0862	0,0411
„	15 „	„ = 1,1287	0,0425
„	20 „	„ = 1,1736	0,0448
L_1 „	25 „	„ = 1,2220	0,0484
L_2 „	30 „	„ = 1,2724	0,0504
L_3 „	35 „	„ = 1,3276	0,0552
L_4 „	40 „	„ = 1,3846	0,0570
L_5 „	45 „	„ = 1,4468	0,0622
L_6 „	50 „	„ = 1,5148	0,0680
L_7 „	55 „	„ = 1,5874	0,0726
L_8 „	60 „	„ = 1,6660	0,0786

Hieraus berechnet sich für die salpetersauren Kalklösungen folgende Tabelle:

p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.
1	1,0091	8	1,0696	15	1,1288	22	1,1930	29	1,2624
2	1,0182	9	1,0778	16	1,1378	23	1,2027	30	1,2724
3	1,0273	10	1,0862	17	1,1468	24	1,2124	31	1,2835
4	1,0364	11	1,0947	18	1,1558	25	1,2220	32	1,2946
5	1,0452	12	1,1032	19	1,1648	26	1,2321	33	1,3057
6	1,0532	13	1,1117	20	1,1736	27	1,2422	34	1,3168
7	1,0614	14	1,1202	21	1,1833	28	1,2523	35	1,3276

Digitized by Google

p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.
36	1,3390	41	1,3970	46	1,4604	51	1,5293	56	1,6031
37	1,3504	42	1,4094	47	1,4740	52	1,5438	57	1,6188
38	1,3668	43	1,4218	48	1,4876	53	1,5583	58	1,6345
39	1,3732	44	1,4342	49	1,5012	54	1,5728	59	1,6502
40	1,3846	45	1,4468	50	1,5148	55	1,5874	60	1,6660

Chemisch reines krystallisirtes Chlorcalcium wurde mit Sodalösung gefällt, der genügend ausgewaschene Niederschlag in der geringsten Menge Salpetersäure gelöst und im Wasserbade zur Syrupdicke eingedampft.

Die spec. Gewichte der salpetersauren Eisenoxydlösungen.

$t = 17{,}5^0$ C.
$B = 27'' 8'''$
$Fe_2O_3 . 3\,NO_5 = 242$

33,06 p.C. Fe_2O_3
66,94 „ NO_5

			Differenzen
L_3	die 5procentige Lösung	= 1,0398	
			0,0372
L_2	„ 10 „ „	= 1,0770	
			0,0412
L_1	„ 15 „ „	= 1,1182	
			0,0430
L_{10}	„ 20 „ „	= 1,1612	
			0,0498
L_9	„ 25 „ „	= 1,2010	
			0,0512
L_8	„ 30 „ „	= 1,2622	
			0,0542
L_7	„ 35 „ „	= 1,3164	
			0,0582
L_6	„ 40 „ „	= 1,3746	
			0,0592
L_5	„ 45 „ „	= 1,4338	
			0,0634
L_4	„ 50 „ „	= 1,4972	
			0,0750
L_3	„ 55 „ „	= 1,5722	
			0,0850
L_2	„ 60 „ „	= 1,6572	
			0,0960
L_1	„ 65 „ „	= 1,7532	

Hieraus berechnet sich folgende Tabelle:

Digitized by Google

p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.
1	1,0080	14	1,1098	27	1,2314	40	1,3746	53	1,5422
2	1,0160	15	1,1182	28	1,2416	41	1,3864	54	1,5572
3	1,0240	16	1,1268	29	1,2518	42	1,3982	55	1,5722
4	1,0320	17	1,1354	30	1,2622	43	1,4100	56	1,5892
5	1,0398	18	1,1440	31	1,2730	44	1,4218	57	1,6062
6	1,0472	19	1,1526	32	1,2838	45	1,4338	58	1,6232
7	1,0546	20	1,1612	33	1,2946	46	1,4465	59	1,6402
8	1,0620	21	1,1712	34	1,3054	47	1,4592	60	1,6572
9	1,0694	22	1,1812	35	1,3164	48	1,4719	61	1,6764
10	1,0770	23	1,1912	36	1,3280	49	1,4846	62	1,6956
11	1,0852	24	1,2012	37	1,3396	50	1,4972	63	1,7148
12	1,0934	25	1,2110	38	1,3512	51	1,5122	64	1,7340
13	1,1016	26	1,2212	39	1,3628	52	1,5272	65	1,7532

Die untersuchten Lösungen wurden erhalten wie oben die schwefelsauren Eisenoxydlösungen.

Auch hier berücksichtige man, wenn man käufliche salpetersaure Eisenoxydlösungen prüfen will, dass dieselben häufig weiter nichts sind, als durch Salpetersäure oxydirte Eisenvitriollösungen.

Die spec. Gewichte der salpetersauren Zinkoxydlösungen.

$t = 17{,}5^{\circ}$ C.
$B = 27''\ 7'''$
$ZnO.NO_5 = 94{,}53$
42,875 p.C. ZnO
57,125 „ NO_5.

				Differenzen
	Die 5procentige Lösung	=	1,0496	
	„ 10 „	„	= 1,0968	0,0472
	„ 15 „	„	= 1,1476	0,0508
	„ 20 „	„	= 1,2024	0,0548
L_6	„ 25 „	„	= 1,2640	0,0616
L_5	„ 30 „	„	= 1,3268	0,0628
L_4	„ 35 „	„	= 1,3906	0,0638
L_3	„ 40 „	„	= 1,4572	0,0666
L_2	„ 45 „	„	= 1,5258	0,0686
L_1	„ 50 „	„	= 1,5984	0,0726

Digitized by Google

Hieraus berechnet sich für die salpetersauren Zinkoxydauflösungen folgende Tabelle:

p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.
1	1,0099	11	1,1070	21	1,2147	31	1,3396	41	1,4707
2	1,0198	12	1,1172	22	1,2270	32	1,3524	42	1,4844
3	1,0297	13	1,1274	23	1,2393	33	1,3652	43	1,4981
4	1,0396	14	1,1376	24	1,2516	34	1,3780	44	1,5118
5	1,0496	15	1,1476	25	1,2640	35	1,3906	45	1,5258
6	1,0590	16	1,1586	26	1,2766	36	1,4039	46	1,5403
7	1,0684	17	1,1696	27	1,2892	37	1,4172	47	1,5548
8	1,0778	18	1,1806	28	1,3018	38	1,4305	48	1,5693
9	1,0872	19	1,1916	29	1,3144	39	1,4438	49	1,5838
10	1,0968	20	1,2024	30	1,3268	40	1,4572	50	1,5984

Die Lösungen wurden erhalten durch Auflösen von Zinkoxyd in Salpetersäure und Eindampfen im Wasserbade.

Die spec. Gewichte der salpetersauren Cadmiumlösungen.

$t = 17{,}5^0$

$B = 27'' 5'''$

$CdO.NO_5 = 118$

45,76 p.C. CdO

54,24 „ NO_5

			Differenzen
	Die 5procentige Lösung	= 1,0528	
	„ 10 „	„ = 1,0978	0,0450
	„ 15 „	„ = 1,1516	0,0538
	„ 20 „	„ = 1,2134	0,0618
	„ 25 „	„ = 1,2842	0,0708
L_5	„ 30 „	„ = 1,3566	0,0724
L_4	„ 35 „	„ = 1,4372	0,0808
L_3	„ 40 „	„ = 1,5372	0,1000
L_2	„ 45 „	„ = 1,6474	0,1102
L_1	„ 50 „	„ = 1,7608	0,1134

Hieraus berechnet sich folgende Tabelle:

Digitized by Google

p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.
1	1,0106	11	1,1086	21	1,2276	31	1,3728	41	1,5592
2	1,0212	12	1,1194	22	1,2418	32	1,3890	42	1,5812
3	1,0318	13	1,1302	23	1,2560	33	1,4052	43	1,6032
4	1,0424	14	1,1410	24	1,2702	34	1,4214	44	1,6252
5	1,0528	15	1,1516	25	1,2842	35	1,4372	45	1,6474
6	1,0618	16	1,1640	26	1,2987	36	1,4572	46	1,6701
7	1,0708	17	1,1764	27	1,3132	37	1,4772	47	1,6928
8	1,0798	18	1,1888	28	1,3277	38	1,4972	48	1,7155
9	1,0888	19	1,2012	29	1,3422	39	1,5172	49	1,7382
10	1,0978	20	1,2134	30	1,3566	40	1,5372	50	1,7608

Die Lösungen wurden erhalten durch Auflösen von chemisch reinem Cadmiumoxyd in verdünnter Salpetersäure und Eindampfen im Wasserbade.

Die spec. Gewichte der salpetersauren Kobaltoxydullösungen.

$t = 17{,}5^0$ C.
$B = 27'' 5'''$
$CoO.NO_5 = 91{,}5$

40,99 p.C. CoO
59,01 „ NO_5

		Differenzen
Die 5 procentige Lösung	= 1,0462	
„ 10 „ „	= 1,0906	0,0444
„ 15 „ „	= 1,1378	0,0472
„ 20 „ „	= 1,1936	0,0558
„ 25 „ „	= 1,2538	0,0602
„ 30 „ „	= 1,3190	0,0652
„ 35 „ „	= 1,3896	0,0706
„ 40 „ „	= 1,4662	0,0766
Gesättigte Lösung	= 1,5382	

Hieraus berechnet sich folgende Tabelle:

Digitized by Google

p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.
1	1,0092	9	1,0818	17	1,1602	25	1,2538	33	1,3613
2	1,0184	10	1,0906	18	1,1714	26	1,2668	34	1,3754
3	1,0276	11	1,1000	19	1,1826	27	1,2798	35	1,3896
4	1,0368	12	1,1094	20	1,1936	28	1,2928	36	1,4049
5	1,0462	13	1,1188	21	1,2056	29	1,3058	37	1,4202
6	1,0551	14	1,1282	22	1,2176	30	1,3190	38	1,4355
7	1,0640	15	1,1378	23	1,2296	31	1,3331	39	1,4508
8	1,0729	16	1,1490	24	1,2416	32	1,3472	40	1,4662

Kohlensaures Kobaltoxydul wurde in Salpetersäure gelöst und die Lösungen im Wasserbade eingedampft.

Die spec. Gewichte der salpetersauren Nickeloxydullösungen.

$t = 17{,}5^0$ C.
$B = 27''\ 6'''$
$NiO.NO_5 = 91{,}5$
40,99 p.C. NiO
59,01 „ NO_5.

		Differenzen
Die 5procentige Lösung	= 1,0463	
„ 10 „ „	= 1,0903	0,0440
„ 15 „ „	= 1,1375	0,0472
„ 20 „ „	= 1,1935	0,0560
„ 25 „ „	= 1,2534	0,0599
„ 30 „ „	= 1,3193	0,0659
„ 35 „ „	= 1,3896	0,0703
„ 40 „ „	= 1,4667	0,0771

Hieraus berechnet sich folgende Tabelle:

p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.
1	1,0092	9	1,0818	17	1,1602	25	1,2534	33	1,3613
2	1,0184	10	1,0903	18	1,1714	26	1,2668	34	1,3754
3	1,0276	11	1,0999	19	1,1826	27	1,2798	35	1,3896
4	1,0368	12	1,1094	20	1,1935	28	1,2928	36	1,4049
5	1,0463	13	1,1188	21	1,2056	29	1,3058	37	1,4203
6	1,0551	14	1,1282	22	1,2176	30	1,3193	38	1,4356
7	1,0640	15	1,1375	23	1,2296	31	1,3331	39	1,4509
8	1,0729	16	1,1490	24	1,2416	32	1,3472	40	1,4667

Digitized by Google

Die Lösungen wurden wie die entsprechenden Kobaltlösungen erhalten.

Auch hier ist die Uebereinstimmung wiederum eine so grosse, dass sie eine absolute genannt werden kann.

Die spec. Gewichte der salpetersauren Kupferoxydlösungen.

$t = 17{,}5^0$ C.
$B = 27''\ 6'''$
$CuO.NO_5 = 93{,}7$
42,37 p.C. CuO
57,63 „ NO_5

			Differenzen
Die 5procentige Lösung	=	1,0452	
„ 10 „ „	=	1,0942	0,0490
„ 15 „ „	=	1,1442	0,0500
„ 20 „ „	=	1,2036	0,0594
„ 25 „ „	=	1,2644	0,0608
L_4 „ 30 „ „	=	1,3298	0,0654
L_3 „ 35 „ „	=	1,3974	0,0676
L_2 „ 40 „ „	=	1,4724	0,0750
L_1 „ 45 „ „	=	1,5576	0,0852

Hieraus berechnet sich folgende Tabelle:

p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.
1	1,0090	10	1,0942	19	1,1918	28	1,3057	37	1,4274
2	1,0180	11	1,1042	20	1,2037	29	1,3168	38	1,4424
3	1,0270	12	1,1142	21	1,2158	30	1,3299	39	1,4574
4	1,0360	13	1,1242	22	1,2279	31	1,3432	40	1,4724
5	1,0452	14	1,1342	23	1,2400	32	1,3575	41	1,4894
6	1,0550	15	1,1442	24	1,2521	33	1,4708	42	1,5064
7	1,0648	16	1,1561	25	1,2644	34	1,3841	43	1,5234
8	1,0746	17	1,1680	26	1,2775	35	1,3974	44	1,5404
9	1,0844	18	1,1799	27	1,2906	36	1,4124	45	1,5576

Metallisches Kupfer wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst und die Lösung im Wasserbade eingedampft.

Digitized by Google

Die spec. Gewichte der essigsauren Natronlösungen.

$t = 17{,}5^0$ C.
$B = 27'' 4'''$
$NaO.C_4H_3O_3 = 82$

37,805 p.C. NaO
62,195 „ $C_4H_3O_3$.

		Differenzen
Die 5procentige Lösung	= 1,0292	
„ 10 „ „	= 1,0538	0,0246
„ 15 „ „	= 1,0802	0,0264
„ 20 „ „	= 1,1074	0,0272
„ 25 „ „	= 1,1374	0,0300
„ 30 „ „	= 1,1706	0,0332
Gesättigte Lösung	= 1,1842	

Hieraus berechnet sich folgende Tabelle:

p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.
1	1,0058	7	1,0390	13	1,0697	19	1,1018	25	1,1374
2	1,0116	8	1,0439	14	1,0750	20	1,1074	26	1,1440
3	1,0174	9	1,0488	15	1,0802	21	1,1134	27	1,1506
4	1,0232	10	1,0538	16	1,0856	22	1,1194	28	1,1572
5	1,0292	11	1,0591	17	1,0910	23	1,1254	29	1,1638
6	1,0341	12	1,0644	18	1,0964	24	1,1314	30	1,1706

Wiederholt umkrystallisirtes essigsaures Natron wurde in der Silberschaale geschmolzen und aus ihm die untersuchten Lösungen dargestellt.

Die spec. Gewichte der essigsauren Kalklösungen.

$t = 17{,}5^0$ C.
$B = 27'' 4'''$
$CaO.C_4H_3O_3 = 79$

35,443 p.C. CaO
64,557 „ $C_4H_3O_3$

Digitized by Google

					Differenzen
L_6	die 5procentige	Lösung	=	1,0330	
					0,0162
L_5	„ 10 „	„	=	1,0492	
					0,0174
L_4	„ 15 „	„	=	1,0666	
					0,0208
L_3	„ 20 „	„	=	1,0874	
					0,0256
L_2	„ 25 „	„	=	1,1130	
					0,0296
L_1	„ 30 „	„	=	1,1426	

Hieraus berechnet sich folgende Tabelle:

p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.
1	1,0066	7	1,0394	13	1,0597	19	1,0834	25	1,1130
2	1,0132	8	1,0426	14	1,0632	20	1,0874	26	1,1189
3	1,0198	9	1,0458	15	1,0666	21	1,0925	27	1,1248
4	1,0264	10	1,0492	16	1,0708	22	1,0976	28	1,1307
5	1,0330	11	1,0527	18	1,0750	23	1,1027	29	1,1366
6	1,0362	12	1,0562	18	1,0792	24	1,1078	30	1,1426

Frisch gefällter kohlensaurer Kalk wurde noch feucht in der geringsten Menge Essigsäure gelöst.

Die spec. Gewichte der essigsauren Barytlösungen.

$$t = 17{,}5^0 \text{ C.}$$
$$B = 27'' \; 4'''$$
$$BaO.\, C_4H_3O_3 = 127{,}5$$

60,000 p.C. BaO
40,000 „ $C_4H_3O_3$.

					Differenzen
Die	5procentige	Lösung	=	1,0436	
					0,0322
„ 10	„	„	=	1,0758	
					0,0362
„ 15	„	„	=	1,1120	
					0,0402
„ 20	„	„	=	1,1522	
					0,0430
„ 25	„	„	=	1,1952	
					0,0450
„ 30	„	„	=	1,2402	
					0,0552
„ 35	„	„	=	1,2954	
					0,0604
„ 40	„	„	=	1,3558	

Hieraus berechnet sich folgende Tabelle:

Digitized by Google

p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.
1	1,0087	9	1,0692	17	1,1282	25	1,1952	33	1,2732
2	1,0174	10	1,0758	18	1,1363	26	1,2042	34	1,2842
3	1,0261	11	1,0830	19	1,1444	27	1,2132	35	1,2954
4	1,0348	12	1,0902	20	1,1522	28	1,2222	36	1,3075
5	1,0436	13	1,0974	21	1,1608	29	1,2312	37	1,3196
6	1,0500	14	1,1046	22	1,1694	30	1,2402	38	1,3317
7	1,0564	15	1,1120	23	1,1780	31	1,2512	39	1,3438
8	1,0628	16	1,1201	24	1,1866	32	1,2622	40	1,3558

Frisch gefällter kohlensaurer Baryt wurde in möglichst wenig Essigsäure gelöst und im Wasserbade eingedampft.

Anmerkung. Ich benutze die Gelegenheit, auch einige Worte über das essigsaure Eisen hinzu zu fügen.

Bekanntlich werden in der Färberei so beträchtliche Mengen holzessigsauren Eisens zum Grau- und Schwarzfärben der Zeuge verwendet, dass dasselbe ein recht bedeutender Handelsartikel geworden ist. Man verkauft es meist nach Graden Beaumé, also nach dem spec. Gewicht. Bekanntlich aber will der Färber lieber das Eisenoxydul, nicht das Oxydsalz kaufen, da er, wenn die Oxydation des ersteren erst auf der Faser selber erfolgt, erfahrungsmässig bessere und dauerhaftere Farben zu erzielen vermag. Der Fabrikant arbeitet deshalb auf Eisenoxydulsalz hin, indem er überschüssiges Eisen mit rohem Essig behandelt.

Andererseits aber ist auch bekannt, wie rasch sich Eisenoxydulsalze, zumal wenn sie in Lösung befindlich sind, durch den Sauerstoff der Luft in Oxydsalze verwandeln.

Man wird also immer, selbst wenn der Fabrikant mit grösster Gewissenhaftigkeit zu Werke gegangen, ein wechselndes Gemisch von essigsaurem Eisenoxydul und Oxyd erhalten, so dass die Grade Beaumé oder das specifische Gewicht keinerlei sicheren Aufschluss über den Gehalt zu geben vermögen.

Digitized by Google

Ich habe mancherlei Proben angestellt, um den wahren Gehalt einer salzsauren Eisenlösung auch von ungeübten Händen rasch und genau ermitteln zu lassen, ohne aber nur zu einem einiger Maassen befriedigenden Resultate zu gelangen.

Wenigstens annähernde Zahlen hoffte ich zu finden, wenn ich die Lösungen in grosser Oberfläche mit Luft zusammenbrächte, sie also in einer geräumigen Flasche mit Luft lebhaft schüttele; allein die Oxydation geht, wenn auch anfangs schnell, später so langsam vor sich, dass nach achttägigem Stehen unter häufigem Umschütteln die Lösung immer noch 1—1½ p.C. des vorhandenen Eisens als Oxydul enthielt.

Ausserdem geht, unter sonst gleichen Umständen, die Oxydation so verschieden rasch vor sich, dass man durchaus keinen Anhalt hat, nach welcher Zeit man die Bestimmung als richtig gelten lassen kann.

Ich führe hier vier Beispiele an:

	1.	2.	3.	4.
Ursprüngliche Lösung	1,1220	1,1164	1,1180	1,1220
Nach ¼stünd. Schütteln	1,1224	1,1170	1,1190	1,1228
„ ½ „ „	1,1226	1,1171	1,1202	1,1233
„ 6 „ Stehen	1,1228	1,1171	1,1220	1,1238
„ 12 „ „	1,1229	1,1172	1,1226	1,1242
„ 24 „ „	1,1230	1,1172	1,1232	1,1245
„ 36 „ „	1,1231	1,1172	1,1237	1,1248
„ 48 „ „	1,1233	1,1173	1,1241	1,1250
„ 60 „ „	1,1234	1,1173	1,1243	1,1252

Für den Chemiker von Fach bietet natürlich die schnelle Bestimmung des vorhandenen Eisens keinerlei Schwierigkeiten dar, da uns die Maassanalyse einen ganz vorzüglichen Weg geboten hat. Allein so ausgezeichnete und genaue Resultate dieselbe in den Händen eines Geübten finden lässt, so wenig vertraue man den Angaben, wenn sie von einem Nichtfachmanne erhalten wurden, da gerade bei Titrirung des Eisens (vorzugsweise des salzsauren Eisens, aus dem vorher die empyreumatischen Stoffe zu entfernen sind, da diese ebenfalls auf Chamäleon

Digitized by Google

wirken) einige Umsicht und Erfahrung vorausgesetzt werden muss.

Ich kenne Beispiele, in denen selbst solche Leute, welche sich zur Anfertigung aller chemisch technischen Untersuchungen empfehlen und die auf ihre chemischen Kenntnisse sich nicht wenig zu Gute thun, mit dem vorzüglichen und klar geschriebenen Lehrbuch der Titrirmethode von Mohr in der Hand und, nachdem ihnen zum Ueberfluss mehr als einmal die anzuwendenden Handgriffe gezeigt worden waren, dennoch Resultate fanden, die selbst das Unglaublichste überstiegen.

Dieser Umstand hat mich bewogen, nach einer bequemeren und sicheren Bestimmungsart zu suchen und er lässt mich sehr bedauern, dass meine Mühe von so wenig Erfolg gekrönt war.

Die spec. Gewichte der Oxalsäurelösungen.

$t = 17{,}5^0$ C.
$B = 27''\ 10'''$
$C_2O_3 + 3\,aq. = 63$
57,143 p.C. C_2O_3
42,857 „ HO.

		Differenz
Die 5procentige Lösung	= 1,0160	0,0111
„ 10 „ „	= 1,0271	
Gesättigte Lösung	= 1,0320.	

Hieraus berechnet sich folgende Tabelle:

p.C.	spec. Gew.	p.C.	spec. Gew.	p.C.	spec. Gew.
1	1,0032	5	1,0160	9	1,0248
2	1,0064	6	1,0182	10	1,0271
3	1,0096	7	1,0204	11	1,0289
4	1,0128	8	1,0226	12	1,0309

12,6 p.C. 1,0320 spec. Gew.

Es wurde wiederholt umkrystallisirte, auf Platinblech beim Erhitzen sich völlig verflüchtigende Oxalsäure verwendet.

Digitized by Google

Der Procentgehalt der Lösungen wurde durch Titriren mittelst Normalnatronlösung bestimmt.

Die spec. Gewichte der Lösungen von neutralem oxalsaurem Kali.

$t = 17{,}5^0$ C.
$B = 27''\ 10'''$
$KO.\ C_2O_3 + HO = 92{,}2$

51,20 p.C. KO
39,04 „ C_2O_3
9,76 „ HO.

		Differenzen
Die 5procentige Lösung	= 1,0337	
„ 10 „ „	= 1,0656	0,0314
„ 15 „ „	= 1,0977	0,0321
„ 20 „ „	= 1,1306	0,0329
„ 25 „ „	= 1,1638	0,0332
Gesättigte Lösung	= 1,1641	

Hieraus berechnet sich folgende Tabelle:

p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.
1	1,0067	6	1,0401	11	1,0720	16	1,1043	21	1,1372
2	1,0134	7	1,0465	12	1,0784	17	1,1109	22	1,1438
3	1,0201	8	1,0529	13	1,0848	18	1,1175	23	1,1504
4	1,0268	9	1,0593	14	1,0912	19	1,1241	24	1,1570
5	1,0337	10	1,0656	15	1,0977	20	1,1306	25	1,1638

Das verwendete Salz wurde erhalten durch Vermischen äquivalenter Mengen gelöster reiner Oxalsäure und kohlensauren Kalis.

Das Umkrystallisiren wurde so lange fortgesetzt, bis die Lösung nicht mehr sauer reagirte und dadurch dargethan war, dass sich keine Spur freier Säure oder vielmehr zweifach oxalsauren Kalis vorfand.

Ein Theil des Salzes wurde ausserdem verkohlt und im Rückstande das kohlensaure Kali maassanalytisch bestimmt.

Digitized by Google

Es gaben drei Proben von je 3,000 Grm. bis zu constantem Gewichte verglüht an Rückstand

2,250 Grm. 1)
2,252 Grm. 2)
2,252 Grm. 3)

Diese drei Proben gelöst und mittelst Normaloxalsäure titrirt, verbrauchten

32,5 Cc. = 1,170 C_2O_3 = 1,5340 KO 1)
32,65 Cc. = 1,1754 C_2O_3 = 1,5410 KO 2)
32,55 Cc. = 1,1718 C_2O_3 = 1,5363 KO 3)

Das Wasser aus dem Verlust berechnet ergiebt in Procenten

Berechnet	Gefunden		
	1.	2.	3.
39,04 p.C. C_2O_3	39,000 p.C. C_2O_3	39,180 p.C. C_2O_3	39,060 p.C. C_2O_3
51,20 p.C. KO	51,133 p.C. KO	51,366 p.C. KO	51,210 p.C. KO
9,76 p.C. HO	9,866 p.C. HO	9,453 p.C. HO	9,730 p.C. HO
100,00	99,000	99,999	100,000.

Die specifischen Gewichte der Lösungen von zweifach oxalsaurem Kali.

t = 17,5° C.
B = 27″ 6‴
KO. $2C_2O_3$ + 3 aq = 146,2
32,33 p.C. KO
49,25 „ C_2O_3
18,42 „ HO.

Die zweiprocentige Lösung = 1,0110.
Die fünfprocentige Lösung = 1,0271.

Hieraus berechnet sich folgende Tabelle:

p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.
1	1,0055	2	1,0110	3	1,0164	4	1,0218	5	1,0271

Das verwendete Kleesalz wurde dargestellt durch Auflösen eines Aequivalentes kohlensauren Kalis und zweier Aequivalente Oxalsäure und Vermischen der Lösungen.

Digitized by Google

Dringend geboten erschien bei diesem Salze eine ausführliche Prüfung seiner Zusammensetzung, da in manchen Lehrbüchern der Gehalt an Krystallwasser zu zwei, in anderen zu drei Aequivalenten angegeben ist.

So giebt Schubarth in seinem Handbuch der technischen Chemie und chemischen Technologie 3, 60 dem Salze die Formel $KO.\,2\,C_2O_3 + 2$ aq. Gorup-Besanez in seinem Lehrbuch der organischen Chemie S. 381 dagegen $\left.\begin{matrix} C_4'' & O_4 \\ H & K \end{matrix}\right\} O_4 + 2$ aq. und wiederum Mohr in seinen Titrirmethoden 3. Aufl. 1870 S. 142 $RO.\,2\,C_2O_3 + 3$ aq.

Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, dass zunächst die Menge Oxalsäure, die mehr als ein Aequivalent betrug, durch Titrirung bestimmt wurde.

Ich verwendete 3,00 Grm. des Salzes, dieselben brauchten zur Neutralisation in drei Versuchen

20,5 Cc. Normalnatron = 0,738 Grm. Oxalsäure,
20,5 „ „ = 0,738 „ „
20,6 „ „ = 0,740 „ „

Wäre das Salz nach der Formel

$$KO.\,2\,C_2O_3 + 3\text{ aq.}$$

zusammengesetzt, so müsste es enthalten

0,7387 Grm. C_2O_3.

Wäre es zusammengesetzt nach der Formel

$$KO.\,2C_2O_3 = 2\text{ aq.},$$

so müsste es enthalten

0,7969 Grm. C_2O_3.

In weiteren zwei Mal drei Grammen wurde das Kali gewichts- und maassanalytisch betimmt.

Es wurden erhalten als Rückstand nach dem Glühen

1,420 Grm. KO. CO_2 1)
1,425 Grm. KO. CO_2 2)

In Wasser gelöst und mit Normal-Oxalsäure titrirt, ergab einen Verbrauch von

20,5 Cc. = 0,738 Grm. C_2O_3 = 0,967 Grm. KO 1)
20,6 Cc. = 0,744 Grm. C_2O_3 = 0,972 Grm. KO 2)

Digitized by Google

Man hat also unmittelbar gefunden

Probe 1.	Probe 2.
0,967 KO	0,972 Grm. KO
0,738 C_2O_3 dem Kali entspr.	0,744 Grm. C_2O_3 gebunden
0,738 C_2O_3 frei	0,738 Grm. C_2O_3 frei
0,557 HO als Verlust.	0,546 Grm. HO als Verlust.
3,000.	3,000.

Hieraus berechnet sich auf bekannte Weise:

205 KO 410 C_2O_3 620 HO 1)
206 KO 411 C_2O_3 607 HO 2)

also

KO. 2 C_2O_3 + 3 aq.

Leider haben die vorstehenden Bestimmungen des specifischen Gewichtes der sauren oxalsauren Kalilösungen keinen praktischen Werth, da es nicht zulässig ist, dass die Prüfung einer Lösung käuflichen Kleesalzes mittelst der angegebenen Tabelle ausgeführt werde.

Bereits von Berard und Gmelin (Gmelin 4, 831, Mohr, Titrirmethoden 3. Aufl. S. 142) wurde nämlich darauf aufmerksam gemacht, dass an Stelle des zweifach oxalsauren Kalis im Handel meist das vierfach saure Salz als Oxalium verkauft werde.

Auch von mir sind früher schon und vielfach in jüngster Zeit die verschiedensten Sorten käuflichen Kleesalzes auf ihren Werth untersucht worden, und ich habe stets gefunden, dass das käufliche Product meist ein Gemenge von zwei- und vierfach saurem Salz, oft reines vierfach-oxalsaures Kali, niemals aber reines zweifach-oxalsaures Kali war.

Es sind von mir die bezüglichen Untersuchungen in der Weise ausgeführt worden, dass zuerst die freie Oxalsäure durch Titriren mit Normalnatronlösung ermittelt wurde. Nächstdem bestimmte ich das vorhandene Kali durch Einäschern, Lösen des Rückstandes und Titriren der Lösung mit Normaloxalsäure.

Man fand auf diese Weise die ganze vorhandene Oxalsäure, den Gehalt an Kali und das Wasser aus dem Verluste.

Digitized by Google

Aus diesen Daten und mit Zugrundelegung der Formeln für

zweif. oxals. Kali = KO. 2 C_2O_3 + 3 aq.
vierf. „ „ = KO. 4 C_2O_3 + 7 aq.

lässt sich der Gehalt des Gemenges an jedem der beiden Salze berechnen.

Bezeichnet man mit

x = Menge des vorhand. zweif. oxals. Kalis,
y = „ „ „ vierf. „ „
a = „ „ zur Untersuchung angew. Salzes,
O = „ der ganzen gefundenen Oxalsäure,
146,2 = Aequivalent des zweif. oxals. Kalis,
254,2 = „ „ vierf. „ „
72 = 2 Aequival. Oxalsäure,
144 = 4 „ „

so ist

$$x + y = a$$

$$\frac{72\,x}{146{,}2} + \frac{144\,y}{254{,}2} = O.$$

Es ergiebt sich hieraus als Werth für x und y:

$$18302{,}4\,x + 21052{,}8\,y = 37164{,}04\,O$$
$$18302{,}4\,x + 18302{,}4\,y = 18302{,}4\,a$$

$$2750{,}4\,y = 37164{,}04\,O - 18302{,}4\,a$$

$$y = \frac{37164{,}04\,O - 18302{,}4\,a}{2750{,}4}$$

$$x = a - y.$$

Dass der Producent mit Vorliebe auf vierfach saures Salz hinarbeitet, davon kann der Grund nur in der schwereren Löslichkeit und dem leichteren Krystallisationsvermögen desselben zu suchen sein, da der effective Werth, den beide Salze repräsentiren, ein zu wesentlich verschiedener ist.

Es enthält nämlich

das zweifach saure Salz	das vierfach saure Salz
49,25 p.C. C_2O_3	56,65 p.C. C_2O_3
32,33 p.C. KO	18,57 p.C. KO
18,42 p.C. HO	24,78 p.C. HO.

Digitized by Google

Das vierfach saure Salz enthält also 7,4 p.C. C_2O_3 mehr als das zweifach saure, das zweifach saure dagegen 13,76 p.C. KO mehr als das vierfach saure.

Setzt man den mittleren Werth der krystall. Oxalsäure zu 38 Thlr. pr. Centner, so kosten jene 7,4 Pfd. wasserfreie (= 12,9 C_2O_3. 3 HO) Säure 4 Thlr. 27 Sgr.

Kostet der Centner 90 p.C. Potasche 12 Thlr., so entsprechen jene 13,76 KO (= 20,2 KO. CO_2) einem Werthe von 2 Thlr. 21 Sgr.

Es repräsentirt mithin das vierfach oxalsaure Salz einen um 2 Thlr. 6 Sgr. höheren Werth als das zweifach saure Salz. —

Jedenfalls müssen dringende Gründe für die Fabrikation des vierfach sauren Salzes sprechen, da die Fabrikanten heutigen Tages meist nicht so unintelligent sind[1]), sich auch nur den kleinsten Gewinn, den man mit rationellem Betriebe erzielen kann, aus den Händen gehen zu lassen.

Die specifischen Gewichte der vierfach oxalsauren Kalilösung.

t = 17,5′ C.
B = 27″ 6‴
KO. 4 C_2O_3 + 7 aq. = 254,2
18,57 p.C. KO
56,65 p.C. C_2O_3
24,78 p.C. HO.

Die Werthe wurden direct gefunden:

p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.	p.C.	sp. Gew.
1	1,0047	2	1,0093	2,8	1,0131

Das Salz wurde dargestellt aus der entsprechenden Menge KO. CO_2 und reiner krystallisirten Oxalsäure.

[1]) Es sind mir freilich auch Fabrikherren bekannt, die, trotzdem sie ihre wissenschaftliche Befähigung durch Examina nachgewiesen haben wollen, in unrationellem und in der Luft schwebendem Betriebe ihrer Geschäfte selbst das Unglaublichste überschreiten.

Digitized by Google

Seine Zusammensetzung wurde ermittelt, wie die des Oxaliums. Es müssen also hier statt 1 Aeq. 3 Aequivalente C_2O_3 vorhanden sein.

In der That ergab sich

Berechnet	Gefunden 1.	2.
18,56 p.C. KO	18,45 p.C.	18,45 p.C. KO
14,16 p.C. C_2O_3 (dem KO äquiv.)	14,12 p.C. C_2O_3 geb.	14,20 p.C. C_2O_3
42,40 p.C. freie C_2O_3	42,50 p.C. C_2O_3 frei	42,52 p.C. C_2O_3
24,79 p.C. HO als Verlust	24,93 p.C. HO	34,83 p.C. HO.

Ueber die Constitution des phosphorsauren Kalkes der Knochen[1]);

von

Dr. Carl Aeby,

Privatdocent an der Hochschule Bern.

Eine der auffallendsten und für die Genesis der Mineralien bedeutungsvollsten Erscheinungen bietet wohl der phosphorsaure Kalk der thierischen Hartgebilde, indem derselbe zwei Salze von verschiedener Constitution mit ganz verschiedenen Eigenschaften bildet. Umfassende Untersuchungen haben den Beweis geliefert, dass die gewöhnliche Formel $3\,CaO.PO_5$ zwar auf den Schmelz der Zähne aber nicht auf das Phosphat der Knochen, der Hörner, des Zahnbeines u. dgl. angewendet werden kann, indem die Analyse einen bedeutenden Ueberschuss an Kalk nachweist, der sich zu den drei Basis-Aequivalenten addirt, und ein basisches Salz von scharf charakterisirten Eigenschaften bildet.

Es hat sich nun in einer Reihe von Fällen herausgestellt, dass die Knochen auf je 84 p.C. Phosphat von der Formel $3\,CaO.PO_5$ ein Mehr von 5 p.C. Kalk enthalten, woraus sich ungezwungen die Formel $3(3\,CaO.PO_5)+CaO$

[1]) In dieser Abhandlung sind die alten Atomgewichte und die früheren Formeln gebraucht. (Die Red.)

Digitized by Google

ableiten lässt; dagegen reducirt sich dieser Ueberschuss auch auf 4 p.C., beim Schmelz endlich auf 0,8 p.C., so dass man Letzteren als neutrales Salz bezeichnen kann, indem diese allen Regeln der Stöchiometrie zuwider laufenden Verhältnisse höchst wahrscheinlich auf blosse Mengungen zurückzuführen sind.

Da die Untersuchung der Knochenasche, auch bei den vollgültigsten Beweisen einer vollständigen Restitution des kohlensauren Kalkes durch Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak, keine Garantien für die wirkliche Constitution im frischen Knochen bietet, so wurden auf natürlichem Wege calcinirte Knochen, wie sie sich häufig in fossilem Elfenbein aus Diluvialgerölle und manchen Höhlenknochen bieten, in dieser Richtung geprüft. Die Untersuchung hat nun gelehrt, dass der beträchtliche Gewichtsverlust, der sich bei vorübergehendem Glühen scharf getrockneter Knochen, bei völliger Abwesenheit aller organischen Substanz oder eines Körpers, der beim scharfen Trocknen etwas Krystallwasser zurückhält, wie z. B. Gyps, auf den Verlust an Wasser und Kohlensäure zurückzuführen ist, und dass beide schon unter der Glühhitze entweichen, also bei einer Temperatur, bei welcher weder kohlensaurer Kalk noch kohlensaure Magnesia, auch bei Anwendung von Wasserdämpfen, sich zersetzen.

Fossiles Elfenbein, welches beim Erhitzen in ganzen Stücken nicht die geringste Schwärzung zeigte und in gepulvertem Zustande mit Schwefelsäure und Chromsäure heiss digerirt auf Letztere keine reducirende Wirkung ausübte, ergab auf je 89 p.C. basischem Phosphat 2,18 p.C. Kohlensäure und 2,42 p.C. Wasser. Die nachfolgende Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak hatte keine Gewichtsvermehrung zur Folge, es hatte sich demnach durch Abgabe von Kohlensäure kein Aetzkalk, überhaupt keine freie Basis gebildet. Wurde nun andauernd und heftig bis zur fast völligen Zerlegung des kohlensauren Kalkes geglüht, so erwies sich die Restitution durch kohlensaures Ammoniak als vollständig, denn die Gewichte der Masse vor und nach dem Versuche fielen zusammen.

Digitized by Google

Es ist dadurch der Beweis geliefert, dass die unter Glühhitze entweichende Kohlensäure nicht als einfaches Carbonat auftritt, sondern in die Constitution des phosphorsauren Kalkes hineinzurechnen ist, der neben überschüssigem Kalk als nähere Bestandtheile basisches Wasser und Kohlensäure enthält, welche schon unter Glühhitze unter Bildung eines Phosphates von der empirischen Formel $3\,(3\,CaO.\,PO_5) + CaO$ entweichen.

Es ist nun eine Thatsache, dass auch im frischen Knochen der Kohlensäuregehalt immer bedeutend grösser gefunden wird, als in einer entsprechenden Menge Knochenasche. Dagegen ist der Beweis geliefert, dass die Kohlensäure der Knochenasche den einzig richtigen Maassstab für die dem Phosphat mechanisch beigemengte kohlensaure Kalkerde bildet, und dass der im frischen Knochen gefundene Ueberschuss neben basischem Wasser in die Constitution des Phosphates hineingehört. Es ergiebt sich daraus der einfache Schluss, dass der Leimgehalt der Knochen, sobald sich dessen Bestimmung auf den Glühverlust gründet, immer bedeutend zu hoch berechnet ist.

Bringt man nun in Erwägung, dass der Gesammtglühverlust im frischen Schmelz nie über 3,6 p.C. beträgt, und die starke Verkohlung beim Erhitzen einen annähernd gleichen Gehalt an organischer Substanz voraussetzt, so ist damit erwiesen, dass der Schmelz der Zähne als neutrales Phosphat weder basisches Wasser noch Kohlensäure enthält.

Neben den analytischen Belegen bietet die Metamorphose der Pfalbautenknochen schlagende Beweise für die ungleiche Constitution der beiden Phosphate. Häufig findet sich der Schmelz der Zähne in Vivianit von tief blauer Farbe verwandelt, während das Zahnbein sich durch gänzlichen Mangel einer blauen Färbung scharf abgrenzt, und statt phosphorsaurem Eisen einen Gehalt an kohlensaurem Eisen und Mangan oder deren Oxydationsproducte aufweist, und die Erfahrung lehrt, dass sich das kohlensaure Eisen der Gewässer mit dem Phosphat der Zähne, aber nicht mit demjenigen des Zahnbeins und

Digitized by Google

der Knochen in phosphorsaures Eisen und kohlensauren Kalk umsetzt. Selbst bei zusammengesetzten Zähnen macht sich dieser Unterschied auf eine schlagende Weise geltend, indem beim Zerschlagen der compakten Zahnmasse der Schmelz häufig blau gefärbt in scharfen Umrissen hervortritt.

Ein weiterer tief greifender Unterschied ergiebt sich aus dem verschiedenen Verhalten der beiden Salze zu gelösten Fluorverbindungen. Es ist eine Thatsache, dass Fluor zu ganzen Procenten in das Phosphat der Knochen eintreten und phosphoritähnliche Verbindungen der verschiedensten Uebergangsstufen bilden kann, ohne dass das relative Verhältniss von Kalk zu Phosphorsäure geändert wird. Dagegen konnte ein grösserer Gehalt im Schmelz bis jetzt nirgends nachgewiesen werden, woraus folgt, dass Apatit- und Phosphoritbildungen nicht auf einfacher Addition der Elemente des Fluorcalciums zu denjenigen des Phosphates, sondern auf einer Umsetzung alkalischer Fluorüre mit basischen Phosphaten von eigenem Typus beruht, nach der empirischen Formel:

$$3\ (3\ CaO.\ PO_5) + CaO \text{ und } \dot{R}Fl$$
$$= 3\ (3\ CaO.\ PO_5) + CaFl.$$

Es ist dadurch der direkte Nachweis selbstständiger basischer Verbindungen geliefert, welche wahrscheinlich ganz allgemein auch in der Naturwelt die Bildung einer Doppelverbindung von Phosphaten mit Fluorüren vermitteln und dadurch in der Entwicklungsgeschichte der letztern eine bedeutsame Rolle spielen. Wir finden diese Verhältnisse schon angedeutet in der Thatsache, dass Phosphorit-, Braunstein- und Brauneisensteinlager häufig als gleichzeitige Bildungen auftreten, während Eisen- und Mangansalze sich bekanntlich leicht mit gelösten Phosphaten umsetzen, und der einfache Thatbestand beim thierischen Körper lehrt, dass aus gleicher Quelle zwei Salze von verschiedener Constitution hervorgehen können, welche sich umwandelnden Agentien gegenüber geradezu umgekehrt verhalten.

Digitized by Google

Ueber die Hülfsmittel, welche es ermöglichen, die Wildenstein'sche Schwefelsäure-Bestimmungsmethode sehr allgemein anzuwenden[1]);

von

Dr. **E. Fleischer.**

Die maassanalytische Bestimmung der Schwefelsäure hat bis jetzt in den Laboratorien wenig Eingang gefunden. Man zieht es meist vor, diesen Körper aus saurer Lösung mit Chlorbaryum zu fällen und in dem ausgewaschenen, getrockneten und geglühten Niederschlage seine Menge durch Wägung zu berechnen. Diese gewiss vorzügliche Methode leidet aber, wie so viele gewichtsanalytische Verfahren, an einigen Inconvenienzen.

Bei kleinen Mengen sind hier die Glühverluste und das Gewicht der Filteraschen störend. Was die Fällung selbst betrifft, so ist die Bildung der reinen Verbindung bei Gegenwart grosser Mengen von Alkalien oder bei starkem Chlorbarium-Ueberschuss schwierig, da bekanntlich der schwefelsaure Baryt mechanisch etwas von diesen Substanzen niederreisst und sie sich beim Auswaschen nur mühsam entziehen lässt. Besonders unangenehm ist dies bei Gegenwart gelöster Kieselsäure, oder bei Anwesenheit von löslichen Fluosilicaten; weil man alsdann nie richtige Resultate erhält, wenn nicht vorher diese Substanzen abgeschieden werden, was immerhin ziemlich zeitraubend ist. Man sollte deshalb stets (wie dies Fresenius schon angegeben hat) den geglühten schwefelsauren Baryt auf seine Reinheit prüfen.

Es würde zu weit führen, alle die Schwierigkeiten, welche bei Ausführung dieser Methode eintreten können, zu beschreiben; vielmehr wollte ich nur nachweisen, dass sie, so einfach sie erscheint, doch in vielen Fällen (so auch bei Gegenwart der löslichen Ferrocyanverbindungen)

[1]) In dieser Abhandlung sind die alten Atomgewichte und Formeln gebraucht. (Die Red.)

Digitized by Google

längere Trennungsanalysen verlangt und mit grosser Sorgfalt ausgeführt werden muss, wenn man scharfe Resultate verlangt.

Von den maassanalytischen Bestimmungsmethoden der Schwefelsäure halte ich die von Mohr herrührende, welche den Barytüberschuss als $BaO\,CO_2$ alkalimetrisch und die von Wildenstein, welche ihn durch Titriren mit Probekalichromatlösung ermittelt, als die besten.

Der Umstand, dass der chromsaure Baryt in ammoniakalischer Lösung auch bei Gegenwart von Ammon- oder Metallsalzen so unlöslich ist, dass das Filtrat von Schwefelsäure nicht getrübt wird; während andrerseits die meisten übrigen Basen darin löslich sind, schien mir geeignet, die Wildenstein'sche Methode, welche bisher nur für die Salze der Alkalien ausführbar war, auch einer allgemeineren Anwendung zugängig zu machen.

Zu diesem Zwecke war es nöthig, ein Reagens zu finden, welches die kleinsten Mengen Chromsäure nachweist, ohne natürlich durch die Gegenwart des abgeschiedenen chromsauren Baryts oder anderer sich in Lösung befindender Salze benachtheiligt zu werden. In Folgendem wird davon weiter die Rede sein.

Darstellung der Titerflüssigkeiten.

Zur Ausführung der Wildenstein'schen Methode bedarf man zweier titrirter Flüssigkeiten: eine Kaliumchromat- und eine Chlorbarium-Probelösung. Ich halte es für am geeignetsten, dieselben gleichwirkend und viertel-normal zu machen, so dass jedes Cc. Chlorbariumlösung 10 Mgrm. SO_3 entspricht und von einem gleichen Maass Chromatlösung ausgefüllt wird.

Für die Darstellung der Chromatlösung löst man annähernd 20 Grm. doppelt-chromsaures Kali in einem Liter destillirten Wassers auf, am besten so, dass man die Literflasche mindestens 10 Cc. über die Marke füllt.[1]) Das chromsaure

[1]) Es wäre sehr zweckmässig, wenn die Literflaschen stets so eingerichtet wären, dass sie 1030 Cc. fassen, damit man mit dem Ueberschuss die Untersuchung auf den Gehalt vornehmen und danach dann

Digitized by Google

Kali muss natürlich völlig schwefelsäurefrei sein, also in salzsaurer Lösung von Chlorbarium nicht getrübt werden. Ein solches Salz ist aus dem rohen leicht zu erhalten, wenn man es in seinem vierfachen Gewicht destillirten Wassers im Sieden löst, dann etwa $^1/_{1000}$ festes Chlorbarium (vom Gewicht des Chromats) aufgelöst hinzufügt und filtrirt. Das Filtrat liefert beim Erkalten ganz schwefelsäurefreie Krystalle, die wie üblich von Mutterlauge getrennt und mit kaltem destillirtem Wasser oder reiner Chromatlösung ausgewaschen und erst auf dem Wasserbade, zuletzt im Sandbade bei etwa 200°, getrocknet werden können.

Die in dem Literkolben befindliche gehörig umgeschüttelte Chromatlösung wird nun auf ihren Chromsäuregehalt geprüft. Dies geschieht sehr genau durch schwefelsaure Eisenoxydullösung und Chamäleon. Dabei verfahre ich folgender Maassen:

Zuerst werden 10 Cc. Chromatlösung herauspipettirt und mit etwas Schwefelsäure nach gehöriger Verdünnung angesäuert; alsdann eine Auflösung von 2,1 Grm. Eisendoppelsalz in stark mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser zugefügt und darauf der Eisenüberschuss durch Chamäleon ermittelt. Zieht man diesen von 0,300 Grm. ab und multiplicirt den Rest mit 0,596, so erhält man die Menge der Chromsäure. Da nun letztere in 10 Cc. 0,125 Grm. betragen soll, so hat man nur nöthig, für jedes mehr gefundene Milligramm 8 Cc. auf den nun richtig zu füllenden Liter zuzufügen.

Es sei erwähnt, dass bei der eben beschriebenen Chamäleontitrirung die Endreaction am schärfsten sichtbar wird, wenn man ziemlich stark ansäuert, weil alsdann die störende dunkelgrüne Farbe des Chromoxyds bedeutend zurücktritt. Dass man mit Eisenvitriollösung beliebigen Gehalts, wovon zwei Mal gemessene Mengen titrirt werden, ebenfalls die Bestimmung ausführen kann, versteht

---

leicht den eingestellten Liter Probelösung nach Erforderniss verdünnen kann.

Digitized by Google

sich von selbst; jedoch ist in der That das von Mohr eingeführte Eisendoppelsalz eine treffliche und zuverlässige Titrirsubstanz, wenn man nur Sorge trägt, möglichst unverwitterte und blasse Krystalle abzuwägen.

Nachdem in dieser Weise die Chromatlösung[1]) genau auf 1/4 Normal eingestellt worden, wird danach die Chlorbariumlösung justirt, welche man durch Auflösen von reichlich 32 Grm. gut krystallisirtem Chlorbarium in 1020—1030 Cc. destillirtem Wasser bereitet. Hierbei ist zu beachten, dass die Lösung oft unklar wird, weshalb es passend ist, das gewogene Salz in wenig heissem, mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuertem destillirtem Wasser zu lösen und in den bereits mit etwas Wasser gefüllten Literkolben abzufiltriren und dann auf reichlich einen Liter zu verdünnen.

Bei der Vergleichung der beiden Flüssigkeiten wird nun gerade so verfahren, wie bei der Wildenstein'schen Schwefelsäurebestimmung; um aber recht genaue Resultate zu erhalten, empfehle ich folgende Ausführung:

Man bringt etwa 100 Cc. destillirtes und mit schwefelsäurefreiem Ammon stark versetztes Wasser zum Kochen, fügt alsdann einige Tropfen Chlorcalciumlösung (die natürlich gypsfrei sein muss) hinzu, um alle Kohlensäure abzuscheiden, und nimmt siedend vom Feuer. Darauf bringt man 20 Cc. der Chlorbarium- und eben so viel ebenfalls pipettirte Chromatlösung hinzu, rührt stark um und erwärmt nochmals zum Sieden. Hierauf wird vom Feuer genommen und aus einer Quetschhahnbürette so lange unter jedesmaligem Umrühren und (dem rasch erfolgenden) Absetzenlassen Chromatlösung zweitropfenweise hinzugefügt, bis die über dem Niederschlage stehende

[1]) Wildenstein wendet eine ammoniakalische Kalibichromatlösung an, was ich aber für unnöthig und bedenklich halte, insofern eine solche Lösung einerseits mit der Zeit bei nicht ganz reinem Ammon reducirt wird, andrerseits aber Kohlensäure enthalten, oder aufnehmen kann, wodurch leicht Fehler bei den Titrirungen entstehen. Aus letzterem Grunde verwerfe ich auch neutrale Chromatlösungen als Titerflüssigkeiten.

Digitized by Google

Flüssigkeit bei auffallendem Licht gelb oder richtiger grünlichgelb erscheint. Die hierzu verbrauchten Cc. Chromatlösung (nämlich die aus der Bürette) multiplicirt man mit 50 und erhält so die Anzahl Cc. Wasser, welche dem nun genau einzustellenden Liter Chlorbariumlösung hinzu zu fügen sind.

Dass man beide Flüssigkeiten nochmals in der genannten Weise vergleiche, ist natürlich ebenso als die zeitweise Controle derselben (trotz ihrer Haltbarkeit) zu empfehlen. Es soll nun die Ausführung der Schwefelsäure-Bestimmung unter verschiedenen Umständen beschrieben werden.

a. Bestimmung der Schwefelsäure in ihren Verbindungen mit Alkalien bei Abwesenheit aller übrigen Basen und fast aller derjenigen Säuren, welche durch BaCl aus alkalischer Lösung gefällt werden (Phosphorsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Kieselsäure, schweflige Säure, Chromsäure und die Säuren des Arsens).

Der hier gedachte Fall ist derjenige, welcher die Wildenstein'sche Methode in ihrer bisherigen Form voraussetzt; weshalb bei ihm dieses Verfahren ohne jede Modification angewendet werden kann. Man übersättigt also die etwas angesäuerte Lösung mit Aetzammon erwärmt zum Sieden, lässt dann so viel Chlorbariumlösung hinzu laufen, bis sicher alle Schwefelsäure gefällt ist und titrirt den Ueberschuss mit Chromatlösung bis zur eintretenden Färbung der sich leicht klärenden Flüssigkeit. Das Verfahren liefert ganz vorzügliche Resultate, indem schon 1 Tropfen Chromatlösung ausreicht, um 100—150 Cc. Flüssigkeit nach Ausfällung des Baryts eine sichtbare Färbung zu verleihen, so dass man die Schwefelsäure auf 1 Milligramm genau bestimmen kann. Dass weder Ammonsalze noch die der Alkalien die Fällbarkeit des Barytchromats beeinträchtigen, habe ich bereits erwähnt, dagegen führe ich hier gleich eine stets zu

Digitized by Google

brauchende Vorsichtsmaassregel an, um Fehler zu vermeiden.[1])

Man ist fast nie sicher, ein absolut kohlensäurefreies Ammon zu besitzen. Obgleich sich nun dasselbe leicht durch Zusatz von Kalkwasser herstellen liesse, so halte ich es doch für besser, lieber in medias res die Kohlensäure abzuscheiden. Dies geschieht, indem man vor dem Zusatze von Chlorbarium erst zu der ammoniakalischen schwefelsäurehaltigen Lösung ein paar Tropfen Chlorcalcium oder essigsaure Kalklösung hinzufügt und kocht. Dann nimmt man vom Feuer und titrirt mit Chlorbarium und Chromatlösung die Schwefelsäure, wie ich dies bei der Titerstellung beschrieben habe. Versäumt man diese Vorsichtsmaassregel, so kann leicht etwas kohlensaurer Baryt niedergeschlagen und da sich dieser kaum oder nur sehr langsam mit dem zuletzt auftretenden geringen Chromatüberschuss umsetzt, so erhält man zu hohe Resultate. Allerdings liesse sich dem Fehler auch durch starken Salmiakzusatz, welcher in der Wärme den kohlensauren Baryt auflöst, begegnen, doch ziehe ich die directe Abscheidung der Kohlensäure durch Kalksalze als sicherer vor.

Um das Ende der Titrirung, d. h. die Gelbfärbung der klaren Flüssigkeit recht deutlich zu beobachten, gewöhne man sich daran, dieselbe stets mit auffallendem Lichte betrachten, und allenfalls das Becherglas auf einen Porzellanteller oder ein Blatt weisses Papier zu stellen. Das Absetzen des Niederschlages geht um so rascher von statten, je heisser die Flüssigkeit ist und je kräftiger nach jedem Chromatzusatz dieselbe umgerührt wird. Es ist empfehlenswerth, nicht mehr als etwa 150 Cc. Flüssigkeit zu titriren, damit die Verdünnung beim Auftreten der Endreaction bei den Bestimmungen und der Titerstellung nicht zu verschieden sind, somit also auch in

[1]) In meiner „Titrirmethode als selbstständige quantitative Analyse, Leipzig, J. A. Barth 1871" habe ich auf S. 61 beschrieben, wie der Baryt bei Gegenwart anderer alkalischer Erden als Chromat getrennt und bestimmt werden kann.

Digitized by Google

beiden Fällen der nöthige Ueberschuss an Chromat zur Färbung der Flüssigkeit annähernd derselbe ist.

b. Bestimmung der Schwefelsäure im Bittersalz, Zinkvitriol, Cadmiumvitriol, Nickel-, Kobalt- und Kupfervitriol bei Abwesenheit anderer Basen (ausser den Alkalien) und den sub a. genannten Säuren.

Bittersalz, Zink- und Cadmiumvitriol können, da sie sämmtlich in salmiakhaltigem Ammon löslich sind, diese Lösung farblos ist und sich unwirksam gegen Kalichromat verhält, auf gleiche Weise wie die Alkalisulfate auf ihren Schwefelsäuregehalt geprüft werden. Man hat eben nur nöthig, sie durch Salmiákzusatz in Ammon zu lösen, etwas Chlorcalcium zuzusetzen, zum Sieden zu erwärmen und dann, wie beschrieben, mit Chlorbarium und Chromatlösung zu titriren. Die Resultate fallen sehr übereinstimmend und genau aus, da der chromsaure Baryt ganz vollständig abgeschieden wird.[1])

Auch die schwefelsauren Salze von NiO, CoO und CuO können bekanntlich durch Salmiakzusatz in ammoniakalische Lösung gebracht werden; jedoch sind solche Lösungen gefärbt und gestatten daher nicht die bisherige Enderscheinung (die Gelbfärbung der Flüssigkeit) zu benutzen. Es handelte sich also darum, eine Reaction aufzufinden, mit welcher man einen kleinen Ueberschuss an Chromat mit Sicherheit und Schärfe nachweisen kann.

Eine solche Reaction fand ich in einer bisher nicht untersuchten Verbindung von chromsaurem Bleioxyd mit basischem Chlorblei. Ob diese Verbindung stets ein und dieselbe Menge basisches Chlorblei, oder blos ein Gemenge von basischem Bleichromat mit Chlorblei enthält, bedarf, sowie ihre sonstigen Reactionen, weiterer Untersuchungen. Jetzt will ich nur die Art ihrer Bildung und deren für die Analyse wichtigste Eigenschaften beschreiben.

---

[1]) In gleicher Weise kann auch das schwefelsaure Silberoxyd untersucht werden.

Digitized by Google

Es ist bekannt, dass, wenn eine Lösung von einfach oder doppelt chromsaurem Kali mit einem löslichen Bleisalz im Ueberschuss versetzt wird, sich ein gelber Niederschlag von $PbOCrO_3$ bildet. Dasselbe geschieht, wenn eine ammoniakalische Chromatlösung durch Bleizucker oder Bleiessig gefällt wird. Der Niederschlag erscheint aber dann mehr orange als gelb. Fügt man nun zu dieser Flüssigkeit, welche noch Blei enthält, etwas Salmiak hinzu, so wird der Niederschlag verändert und nimmt eine fleischrothe, dem Schwefelmangan nicht unähnliche, nur bräunlichere, Farbe an. Diese Veränderung ist um so merkwürdiger, als doch das Bleichromat so gut wie unlöslich, das basische Chlorblei wie es in ammoniakalischer Lösung entsteht, aber weiss mit einem kaum merklichen Stich ins Gelbliche ist. Enthielt die Lösung von vornherein Salmiak, Kalichromat und Ammon, so entsteht durch Bleiessig sogleich jener rothgelbe Niederschlag; enthielt sie aber andere Salze und keine Chloride, so bildet sich nur der bekannte gelbe Niederschlag von chromsaurem Bleioxyd. Die Bildung des fleischrothen Chromats verlangt immer ammoniakalische Lösung; bringt man daher eine Lösung von Kalichromat, Salmiak und wenig Ammon in einen Ueberschuss von Bleizucker, so entsteht, wenn letztere stark prävalirt, nur die gelbe Verbindung. Es wäre also möglich, dass der rothgelbe Niederschlag auch Ammon enthielte.[1])

Um nun diese Reaction für die Schwefelsäurebestimmung nutzbar zu machen, kam es einerseits darauf an, ihre Schärfe bei Gegenwart verschiedener Salze zu prüfen, andrerseits aber sich eine ammoniakalische Bleilösung herzustellen. Letzteres durfte nicht mit Anwendung von Weinsäure geschehen (da der chromsaure Baryt in weinsauren Alkalien löslich ist) und hatte insofern seine

[1]) Die Farbe des Chlorbleichromats ist, wenn die Probe aus ungefärbter Flüssigkeit stammt, mehr oder weniger fleischroth; dagegen bei gefärbten Flüssigkeiten mehr schmutzig braungelb. In jedem Falle ist sie aber sehr leicht erkennbar, selbst bei Kupferlösungen, die in 200 Cc. ein Gramm CuCl enthalten.

Digitized by Google

Schwierigkeiten, als die meisten löslichen Bleisalze durch Ammon gefällt werden. Glücklicherweise besitzt aber der Bleiessig und der Bleizucker die angenehme Eigenschaft, sich ohne Fällung in ammoniakalische Lösung überführen zu lassen. Allerdings ist eine solche Lösung kaum eine halbe Stunde haltbar, jedoch genügt dies für eine Analyse. Ueberdies ist sie so einfach herzustellen, dass eine gewonnene jeden Augenblick durch eine neue ersetzt werden kann. Ihre Bereitung geschieht am Besten dadurch, dass man ein nicht zu kleines Reagensglas etwa zu $^1/_5$ mit recht kohlensäurefreiem Aetzammon füllt und dann mit Bleiessiglösung vollgiesst. Die Flüssigkeit bleibt klar und hat einen opalisirenden bläulichen Schein.

Setzt man einen nicht zu kleinen Tropfen dieser Lösung (am besten mit einem Glasröhrchen von 2—3 Mm. Lumen) auf eine weisse Porzellanplatte und fügt ein oder zwei Tropfen einer Lösung von chromsaurem Kali, welche auch nur $^1/_{300000}$ ihres Gewichts Chromsäure und ausserdem nicht zu wenig Salmiak und Ammon enthält, hinzu, so entsteht sogleich jener charakteristische rothgelbe Niederschlag, welcher sogar noch bei 400000facher Verdünnung der Chromsäure wenn auch minder deutlich erscheint. Fügt man einer solchen stark verdünnten Chromatlösung ein paar Tropfen Chlorbariumlösung hinzu und erwärmt zum Sieden, so tritt die Reaction mit der Bleiprobe nicht ein, sondern es bildet sich nur ein fast weisser Niederschlag von Chlorblei. Ein Beweis, dass der chromsaure Baryt von 300000 Theilen dieser Flüssigkeit nicht gelöst wird. Enthielt die Chromatflüssigkeit salpetersaure Salze, Kupferoxyd, Nickel-, Kobalt-, Zinkoxyd, Cadmiumoxyd, Magnesia- oder Kalksalze, so wird auch bei ziemlich bedeutenden Mengen dieser Körper die Reaction nicht im Mindesten beeinträchtigt. Auch schwefelsaure, oxalsaure und phosphorsaure Salze (welche übrigens, wie später gezeigt wird, vor der Titrirung abgeschieden werden, oder wie die schwefelsauren, wegen des Chlorbariumzusatzes nicht in Lösung sein können) in nicht zu grosser Menge, verhindern die Bildung des Chlorblei-Chromats eben so

Digitized by Google

wenig als sie chromsaurer Baryt, welchen der Probetropfen aufgeschlämmt enthält, hervorruft.

Man ist somit in der Lage, mittels dieser Reaction sehr kleine Mengen Chromsäure nachzuweisen, ohne von der Färbung der zu titrirenden Flüssigkeit beeinträchtigt zu werden. In Folge dessen lässt sich durch Anwendung derselben die Wildenstein'sche Methode, welche ursprünglich nur für farblose Lösung brauchbar war, auch für die Sulfate des Kupfers, Nickels und Kobalts, nachdem dieselben in ammoniakalische Lösung gebracht worden, ausführen.

Nachdem also die genannten Sulfate in Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure gelöst, fügt man etwas Salmiak hinzu, dann ein paar Tropfen Chlorcalciumlösung, übersättigt mit Ammon und erwärmt zum Sieden. Alsdann wird mit gemessenem Chlorbarium erst alle Schwefelsäure ausgefällt und hierauf so lange (zuletzt zwei tropfenweise) Chromatlösung zutitrirt, bis ein Tropfen der Flüssigkeit mit der ammoniakalischen Bleilösung auf einer Porzellanplatte zusammengebracht, die charakteristische gelbrothe Färbung giebt. Man kann hierbei zwei oder drei Bleitropfen auf die Platte setzen und diese nach einander mit den Probetropfen prüfen. Da jedoch der chromsaure Baryt sich, wenn auch rasch, so doch nicht augenblicklich bildet, so versäume man nicht, vor dem jedesmaligen Probenehmen stark umzurühren und ein paar Secunden zu warten. Hat man die Reaction einmal erhalten, so rührt man tüchtig um und versucht, ob dieselbe mit einem neuen Beitropfen wieder auftritt. Ist dies der Fall, so ist die Titrirung beendigt. Man hat nicht nöthig, für jede Probe einen besonderen Bleitropfen zu verwenden, sondern kann drei bis vier Mal denselben benutzen.

Zum Umrühren der Flüssigkeit ist ein Glasrohr von zwei bis drei Mm. Weite am passendsten, da hiermit sehr bequem ein nicht zu kleiner Tropfen auf die Bleiprobe ohne diese zu berühren, geblasen werden kann. Je näher man dem Ende ist, um so grössere Proben kann man

Digitized by Google

nehmen; jedoch genügen stets 2—3 Tropfen, um die Endreaction zu zeigen. Ein etwaiges Nachdunkeln der Bleiprobe (was nur stattfindet, wenn die Probe Bleilösung zu wenig Ammon enthielt) lässt man unberücksichtigt. Der erscheinende röthliche Fleck auf dem fast durchsichtigen bläulichen Bleitropfen muss sofort, namentlich bei einigem Bewegen der Probe auftreten, wenn die Titrirung vollendet ist.

Es sei bemerkt, dass bei der Bestimmung des Kupfervitriols die ursprüngliche blaue ammoniakalische Lösung einen grünen Stich annimmt, ja sogar bei kleinen Mengen deutlich grün wird, sobald Chromat im Ueberschuss ist. Sogar ziemlich grosse Mengen ammoniakalischer Kupferlösung nehmen durch wenig chromsaures Kali diese grüne Farbe an. Ich hoffte deshalb, ehe ich die Bleireaction fand, hierin ein Mittel zu treffen, kleine Chromat-Mengen nachzuweisen. Es zeigte sich aber, dass der Uebergang kein scharfer ist und um so schwieriger erkennbar wird, je mehr chromsauren Baryt die Flüssigkeit enthält; weil alsdann die gelbe Farbe des letzteren die blaue des Kupfers in ein schmutziges blaugrün verwandelt.

c. Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart der vorigen Basen, der Thonerde, des Chromoxyds, Eisenoxyduls, Manganoxyduls, der Oxyde des Zinns, Quecksilbers, Wismuths und Antimons; ferner bei Gegenwart der Säuren des Arsens, Phosphors, der Kieselsäure, Oxalsäure und Chromsäure.

Wenn keine organischen Säuren, welche im Glühen verkohlende Rückstände geben, zugegen sind, so lassen sich alle Sesquioxyde, sowie auch Zinnoxyd, Wismuth- und Antimonoxyd durch Zusatz von essigsaurem Natron im Sieden abscheiden[1]). Bei Eisenoxydul- oder Mangan-

[1]) Kieselsäure würde hierdurch auch möglicherweise niedergeschlagen werden. Enthält aber auch die zu titrirende Flüssigkeit etwas davon, so würde dies zwar das rasche Absetzen, nicht aber die Endreaction mit dem Blei beeinträchtigen.

Digitized by Google

oxydulsalzen gelingt dies ebenfalls, wenn hierbei noch etwas Bleichnatron hinzugefügt wird. Durch dasselbe Mittel kann auch Oxalsäure in salzsaurer Lösung in Kohlensäure verwandelt werden. Waren Phosphor- oder Arsensäuren zugegen, so fallen diese mit den Sesquioxyden nieder; fehlte es an letzteren, so hat man nur nöthig, etwas Eisenchlorid zuzusetzen. War Chromsäure zugegen, so verwandelt man sie in Oxyd durch etwas Eisenchlorür oder directes Auflösen von ein wenig Eisendrath. Das Chromoxyd wird bekanntlich in essigsaurer Lösung durch Bleichnatron nicht verändert.

Da nun der gebildete Niederschlag aller dieser Substanzen keine Schwefelsäure enthält, so lässt sich dieselbe leicht im Filtrat, welches nur die Salze der sub a und b genannten Basen und des Kalks[1]) enthalten kann, bestimmen. Man hat aber, wie immer bei maassanalytischen Bestimmungen eines gelösten Körpers, so auch hier nicht nöthig, den oft bedeutenden Niederschlag auszuwaschen, sondern verfährt einfach so, dass man die Zersetzung mit etwa 100 Cc. Flüssigkeit vornimmt und das Ganze dann in einen Viertelliterkolben bringt, den man bis zur Marke mit destillirtem Wasser füllt. Nachdem tüchtig umgeschüttelt, werden 100 Cc. in einen Messkolben abfiltrirt, dieses Filtrat dann weiter auf Schwefelsäure nach a oder b titrirt und die gefundene SO_3 Menge mit $2^1/_2$ multiplicirt.

Es ist zu berücksichtigen, dass sowohl Eisenoxydul- als auch Manganoxydulsalze Chromsäure in ammoniakalischer Lösung reduciren, weshalb ersteres stets als Oxyd, letzteres als Superoxyd vorher, wie beschrieben, abzuscheiden

---

[1]) War viel Kalk und Schwefelsäure zugegen, so dass Gypsausscheidung hätte erfolgen können, so kann man nach der Fällung mit kohlensaurem Ammon übersättigen und etwas stehen lassen, ehe man filtrirt. Auch bei Gegenwart von Thonerde und Chromoxyd ist dies zu empfehlen, wenn nicht gleichzeitig viel Eisenoxyd zugegen war. Uranoxyd fällt man ebenfalls nachträglich mit Ammon oder auch durch phosphorsaures Natron, dessen Ueberschuss man durch essigsaures Eisenoxyd beseitigt.

Digitized by Google

ist. Ferner ist Zinnchlorür immer erst in Chlorid überzuführen, ehe man die Fällung mit essigsaurem Natron in der Siedehitze vornimmt.

Die Filtration geht sehr rasch von Statten, wenn man, wie Stolba dies empfiehlt, das Filter erst (trocken) zu einer Kugel zusammenballt, etwas reibt und dann auseinander gefaltet in den Trichter legt. Es ist hierbei nothwendig, das Filter vor dem Zusammenballen so zu falten, wie es immer geschieht, wenn man es in den Trichter legt, und die Spitze in die Mitte der Kugel zu bringen; weil sonst leicht ein Zerreissen des Papieres erfolgen kann. So vorbereitete Filter filtriren fast viermal so rasch als andere und halten krystallinische Niederschläge wegen der Ausbreitung der Fasern besser als gewöhnliche zurück.

Auch bei Gegenwart von Quecksilber ist die Methode anwendbar. Schwefelsaures Quecksilberoxyd löst man in Salzsäure und fällt durch Ammon oder kohlensaures Ammon alles Quecksilber aus; im Filtrat bestimmt man die Schwefelsäure nach a. War daher Quecksilberchlorid mit anderen Metallen in Lösung, so fällt man mit essigsaurem Natron und übersättigt mit ätzendem und kohlensaurem Ammoniak, wobei auch alles etwa vorhandene Mangan als Superoxyd abgeschieden wird.

Auf diese Weise gelingt es also, das Wildenstein'sche Verfahren in sehr vielen Fällen anzuwenden. Dass man die schwer löslichen Sulfate durch Kochen mit kohlensaurem Kali (schwefelsaures Bleioxyd durch Digeriren mit doppelt-kohlensaurem Natron oder kohlensaurem Ammon) zersetzen und im Filtrat die Schwefelsäure bestimmen kann, versteht sich von selbst. Ich beschreibe deshalb jetzt:

d. die Bestimmung der Schwefelsäure in den Schwefelalkalien, schweflig- und unterschwefligsauren Salzen, sowie in den Cyanverbindungen der Alkalien.

Obwohl nur die Schwefelalkalien, nicht die schwefligoder unterschwefligsauren Verbindungen derselben, die

Digitized by Google

ammoniakalische Chromatlösung im Sieden reduciren, so halte ich es doch für bedenklich, die Schwefelsäure bei Gegenwart von schwefliger Säure in alkalischer Lösung durch Chlorbarium zu bestimmen, indem eine solche Lösung immerhin (und wäre es aus der Luft) etwas Sauerstoff aufnehmen und dadurch die Menge der Schwefelsäure vermehren würde.

Ich halte es für viel richtiger, derartige Flüssigkeiten mit Salzsäure anzusäuern und alsdann ein paar Körnchen Zink in der Wärme darin aufzulösen. Auf diese Weise gelingt es leicht, alle schweflige Säure zu zerstören; auch lässt sich das sich bildende Schwefelwasserstoffgas sehr gut weg kochen, und man ist so gut wie absolut sicher, dass keine Schwefelsäure gebildet werden kann. Man kocht einige Zeit, damit sich der Schwefel zusammenballe, fügt dann Ammon hinzu und filtrirt. Das alkalische Filtrat enthält nun ausser Spuren von Pentathionsäure keine andere Schwefelverbindung als Schwefelsäure. Dass das darin enthaltene Zink unschädlich ist, habe ich bereits beschrieben; man titrirt also die Schwefelsäure nach a.

Ganz ähnlich wie mit den vorigen Salzen verfährt man auch mit den Cyanverbindungen der Alkalien. Das Cyankalium als solches ist ebenso wie die Ferro- und Ferridcyanalkalien auf ammoniakalische Chromatlösung wirkungslos, und da das Cyankalium sowohl als das reine Ferrocyankalium farblose Lösungen geben, so kann in ihnen die Schwefelsäure nach a bestimmt werden. Das Ferridcyankalium dagegen, welches die Lösungen stark färbt, und ausserdem bei der Bleireaction etwas hinderlich ist, ziehe ich vor zu entfernen.

Zu diesem Zwecke wird die Lösung mit Salzsäure angesäuert und etwas Zink hinzugefügt und die Reduction in der Wärme so lange fortgesetzt, bis die Flüssigkeit fast ganz farblos erscheint. Dann übersättigt man mit Ammon, wodurch alles Ferrocyan als Zinksalz abgeschieden wird, und filtrirt. Das Filtrat behandelt man dann wieder nach a.

Digitized by Google

c. Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Weinstein-, Trauben- oder Citronensäure.

Das Verhalten dieser Säuren zu Chlorbariumlösungen bei Gegenwart von Chromsäure ist ein anderes als das der unorganischen Säuren. Während die meisten schwerlöslichen Barytsalze der unorganischen Säuren durch Kalichromat zersetzt werden, findet bei den oben genannten organischen Säuren der umgekehrte Fall statt. Bringt man nämlich in eine Lösung von alkalischem wein- oder citronensauren Ammon etwas Chlorbarium, so bleibt dies gelöst; fügt man nun Kalichromat hinzu, so ändert dies auch nichts, setzt man aber hierauf so viel Chlorbariumlösung hinzu, dass der grösste Theil der organischen Säuren davon gebunden wird, so entsteht eine voluminöse Fällung; die Flüssigkeit bleibt aber gelb von der Chromsäure und enthält auch Baryt, der mit Schwefelsäure daraus niedergeschlagen werden kann.

Es beweist dies, dass der chromsaure Baryt auch in vergleichsweise kleinen Mengen wein- oder citronsaurer Alkalien löslich ist. Da wir nun bis jetzt kein Mittel haben, um diese Säuren ganz vollständig zu fällen, so ist es klar, dass deren Anwesenheit die Wildenstein'sche Methode unmöglich macht, und dass man unter solchen Umständen die Schwefelsäure wohl nicht anders als durch Fällung mit Chlorbarium aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung gewichtsanalytisch bestimmen wird. Es sei jedoch hierbei darauf aufmerksam gemacht, dass man im Stande ist, aus weinsauren Alkalien, selbst bei Gegenwart von Thonerde und Eisenoxyd, den Baryt durch Kochen mit viel kohlensaurem Kali so vollständig abzuscheiden, dass das mit Schwefelsäure angesäuerte Filtrat keine oder eine erst nach langer Zeit eintretende sehr unbedeutende Reaction giebt. Weniger vollständig gelingt es bei Anwesenheit von Citronensäure.

Man könnte sonach erst mit gemessener Chlorbariumlösung aus salzsaurer Flüssigkeit die Schwefelsäure abscheiden und aus einem aliquoten Theile des Filtrats auch

Digitized by Google

den Baryt in dieser Weise als Carbonat niederschlagen. Letzteres wäre dann auszuwaschen, in Salzsäure zu lösen und, nachdem Ammon zugefügt, mit chromsaurem Kali zu titriren, wodurch natürlich eine Schwefelsäurebestimmung ermöglicht würde. Jedoch halte ich es nicht für geeignet, einen sorgfältig auszuwaschenden Niederschlag nochmals aufzulösen und zu titriren, sondern glaube, dass hier die Gewichtsbestimmung des schwefelsauren Baryts entschieden einfacher ist.

Belege.

Dass die Wildenstein'sche Methode sehr genau ist, wurde bereits von verschiedenen Seiten bestätigt; dass die Einführung meiner Endreaction sie nicht benachtheiligen kann, geht wohl zur Genüge aus dem früheren hervor. Ich beschränke mich daher statt vieler Zahlen nur die Thatsache zu bestätigen, dass ich aus einer Auflösung von je 50 Milligrm. Magnesia, Thonerde, Chromoxyd, Zinkoxyd, Cadmiumoxyd, kohlensaurem Manganoxydul, Eisenoxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, kohlensaurem Nickel- und Kobaltoxydul in gemessener Schwefelsäure, welche mit Salzsäure, Salpetersäure, phosphorsaurem und arsensaurem Natron versetzt wurde, nach c. und b. die Schwefelsäure bestimmt habe, wobei ich statt 1,356 Grm. 1,350 Grm. SO_3 erhielt und die Analyse nach Auflösung dieser Substanzen in kaum einer halben Stunde beendigte.

Im Allgemeinen kann ich aber aus Erfahrung behaupten, dass bei sorgfältiger Ausführung des Verfahrens in der Regel nur 1—2 Mgrm. SO_3 zu wenig gefunden werden, ein Resultat, welches wohl auch den strengsten Anforderungen genügt und gewiss geeignet ist, dieser Methode eine vielfache Verwendung zu verschaffen.

Digitized by Google

Ueber Restfarben;

von

W. Stein.

In meiner Abhandlung „Zur Theorie der Körperfarben" habe ich für die Entstehung einer gewissen Art derselben eine Erklärung auf die besondere Mitwirkung von weissem Lichte gegründet, welche sich in folgende allgemeine Sätze zusammenfassen lässt:

1) Alle Farben, welche die zur Bildung von Weiss erforderlichen (leukogenen) Elemente enthalten, erleiden unter dem vorherrschenden Einflusse weisser Lichtschwingungen eine Zerlegung.

2) Diese Zerlegung besteht darin, dass durch die vorherrschende Bewegung des weissen Lichtes die leukogenen Elemente genöthigt werden, in den entsprechenden Verhältnissen zu Weiss zusammen zu treten.

So ausgedrückt ist die Erklärung unabhängig von dem, was man als die leukogenen Elemente ansehen will. Ich habe dafür Roth, Gelb und Blau genommen, nicht um den durch unseren verdienten Forscher Helmholtz eingeführten Ansichten entgegen zu treten, dies würde mir als einen Laien auf diesem Gebiete schlecht anstehen, sondern einestheils, weil sie zur Erklärung der von mir untersuchten Fälle ausreichten, anderntheils aber, weil sie in der That die denkbar einfachsten Farben, wirkliche Farbenelemente sind. Ich möchte daher um der Sache willen darauf hinweisen, dass mutato nomine meine Erklärung sich mit jeder Anschauungsweise verträgt, welche zugiebt, dass Weiss aus farbigen Elementen entstehen kann. So wenig dies bestritten wird und bestritten werden kann, so sicher ist es auch, dass die Bildung von Weiss nur bei einem bestimmten Mischungsverhältnisse jener farbigen Elementen stattfindet. Daraus folgt, dass, in mehrtheiligen Farben, welche uns ja nur darum als Farben erscheinen, weil sie die leukogenen

Digitized by Google

Elemente in andern Mischungsverhältnissen enthalten, der im Ueberschusse vorhandene Theil zum Vorschein kommen muss, nachdem der leukogene Theil in Weiss übergeführt worden ist. Die auf solche Weise zu Stande gekommenen Farben, sie seien einfach oder zweitheilig, kann man Restfarben nennen.

Man darf annehmen, dass es viele hierher gehörige Farben giebt, ohne dass wir uns dessen bewusst sind. Denn so scharf unser Gesichtssinn, verglichen mit den übrigen Sinnen, ist, so schwer und meist unmöglich wird es uns, in einer gegebenen Farbe kleine Beimengungen einer zweiten oder dritten zu erkennen. Es steht uns jedoch, wenn ich nicht irre, in dem Weiss ein Mittel zu Gebote, durch welches bei sachgemässer Anwendung eine Analyse solcher Farben möglich werden kann. Dass das Braun zu dieser Kategorie zu rechnen sei, wird wohl nicht beanstandet werden und für das Schwarz, von dem ich in meiner Abhandlung über Ultramarin ausgegangen bin, lässt es sich leicht beweisen. Dem, was ich schon früher in dieser Beziehung beigebracht habe, füge ich noch Folgendes bei. Wir können an allen zweitheiligen Farben mindestens drei Varianzen unterscheiden, nämlich 1) die neutrale Mischung, in welcher keiner der beiden Bestandtheile sich besonders bemerklich macht, 2) eine Mischung, worin der eine und 3) eine solche, worin der andere Bestandtheil vorherrscht; beispielsweise beim Violett 1) neutrales, 2) Blauviolett, 3) Rothviolett. Dem entsprechend sind an dreitheiligen Farben mindestens vier Varianzen möglich und wir unterscheiden in der That an dem Braun, ausser dem neutralen Tone noch Gelbbraun, Rothbraun und Schwarzbraun (eigentlich Blaubraun). Wäre nun für das Schwarz das sogenannte Kohlschwarz der neutrale Zustand, so würden die Varianzen sein: Blauschwarz, Rothschwarz, Gelbschwarz. Die beiden letztern sind indessen nicht sprachgebräuchlich und man wird sogleich einsehen warum. Wenn man z. B. Frankfurter Schwarz mit Chromroth und Weingeist, allgemein wenn man Schwarz mit Roth mischt, so geht es in Braun über.

Digitized by Google

Das Braun ist also eigentlich nur eine Varianz des Schwarzen, d. h. Schwarz mit Roth. Da wir nun wissen, dass man Braun aus Roth, Gelb und Blau herstellen kann, so folgt von selbst, dass Schwarz dieselben Bestandtheile ohne alles, oder mit einem geringeren Antheile von Roth enthalten muss. Das erstere ist gänzlich unwahrscheinlich, da nur Blau und Gelb übrig bleiben würden, die ja eine grüne Mischung bilden. Ist daher nur das Letztere annehmbar, so fragt es sich noch, welcher Bestandtheil im Schwarzen vorherrscht, denn einer oder der andere muss im Vergleich zur Mischung des Braunen vorherrschen, weil sonst nur wieder Braun zum Vorschein kommen könnte. Die folgenden Versuche werden hierauf Antwort geben: 1) Wenn man gleich grosse Volumina Schweinfurter Grün einerseits und Frankfurter Schwarz andererseits mit je einem halben Volumen Chromroth und Weingeist mischt, so entsteht im ersten Falle Olivengelb, im zweiten Braunroth. Daraus folgt, dass im Schwarz weniger Gelb als im Braun nicht nur, sondern auch als im Grün vorhanden sein muss; dass darin mit andern Worten das Blau vorherrscht. Denn wenn man dem neutralen Grün Gelb entzieht, so wird es Blaugrün. 2) Mischt man zu Frankfurter Schwarz Zinkgelb mit Weingeist, so entsteht ein tiefes, dem sogenannten Russischen ähnliches Grün, was gleichfalls das Vorherrschen des Blau im Schwarz bestätigt.

Bekanntlich erscheinen uns die tiefsten Töne von Blau, Grün, Violett und Braun als Schwarz und wir erkennen erst die eigentliche Farbe, wenn wir sie im durchgehenden Lichte bei dünner Schicht, im reflectirten Lichte bei schief auffallenden Strahlen betrachten. Dies heisst aber nach meiner Ansicht so viel, als wenn wir sie mit weissem Lichte mischen. Die vorangeführten Versuche sprechen dafür, dass diese tiefen und tiefsten Töne in der That Schwarz enthalten, also eigentlich Varianzen des Schwarz darstellen, welches unter den angeführten Umständen der Beobachtung nur zerlegt wird.

Die Natur des körperlichen Schwarz glaube ich hier-

Digitized by Google

mit zur Genüge dargethan zu haben, wie auch aus dem zuletzt Angeführten hervorgeht, dass dessen Mischung variiren kann.

Es könnte nun noch gefragt werden, wie es komme, dass wenn meine Ansicht von den Restfarben richtig sei, dreitheilige Farben überhaupt bestehen können, mit andern Worten, warum ihre leukogenen Bestandtheile nicht ohne Weiteres zu Weiss sich ergänzen? — Darauf lässt sich per analogiam mit dem Hinweise auf viele chemische Verbindungen antworten, in denen die Elemente zur Bildung verschiedener einfacheren enthalten sind, z. B. von Kohlenoxyd und Wasser in der Ameisensäure, von Kohlensäure und Alkohol im Zucker u. s. w., ohne dass diese dennoch entstehen, wenn die Gleichgewichtslage der Elemente nicht durch irgend welche Einwirkung gestört wird. Doch lassen sich auch zwei directe Antworten geben, von denen in verschiedenen Fällen wahrscheinlich bald die eine bald die andere richtig ist. Entweder nämlich schwingt eine Lichtwelle, die fähig ist, in mehrere andere von verschiedener Länge zerlegt zu werden, als Ganzes und theilt ihre Bewegung direct dem Sehnerven mit, oder es schwingen jene Wellen von verschiedener Länge neben einander, ohne sich zu stören oder zusammen zu fliessen, versetzen aber, indem sie auf den Sehnerven treffen, diesen in dieselbe Bewegung, wie die erstere. In einem Falle ist also die Farbenschwingung schon ausserhalb des Auges fertig, im andern kommt sie erst im Sehnerven zu Stande. In beiden Fällen aber lässt sich voraus sagen, dass eine Aenderung der Erscheinung nur durch eine Abänderung der ursprünglichen Bewegung erfolgen werde. Von anderen Möglichkeiten abgesehen, geschieht dies, wenn weisse Lichtwellen die des betr. farbigen Lichtes vollständig durchdringen und in sich aufnehmen. Es kann aber auch geschehen, wenn an die Stelle des weissen Lichtes ein farbiges tritt, wenn also zwei oder mehrere Wellensysteme von mehrfarbigem Lichte aufeinander treffen und zu einer Welle von mittler Länge in einander fliessen.

Digitized by Google

Bei körperlichen Mischungen findet das vollständige Ineinanderfliessen nicht leicht statt, wird jedoch befördert durch Zumischung weisser Körper. So z. B. erhält man durch nasse Mischung von Chromorange mit Manganviolett ohne Weiteres nur Braunroth, welches jedoch durch Beimischung einer angemessenen Menge von kohlensaurer Magnesia in Rosa übergeht. Lässt man dagegen spektrales Orange über Violett fallen, so entsteht, wie Helmholtz gezeigt hat, Rosa sofort. Mit Hülfe von Spektralfarben lässt sich demnach Braun, ebenso Schwarz überhaupt, nicht erhalten, weil die verschiedenen Wellensysteme sich sofort in einander auflösen und nur Restfarben übrig bleiben.

Wenn nun beim Uebereinanderfallen des gelben und violetten Spektrums Blassrosa erhalten wird, so ist dies eben so gut, wie im ersten Falle, eine Restfarbe, und ihr Auftreten findet nach meiner Theorie in der Annahme eine Erklärung, dass in den genannten Spektralfarben mehr Roth im Verhältniss zum Gelb und Blau enthalten ist, als zur Bildung von Weiss erfordert wird. Doch überlasse ich selbstverständlich die Entscheidung den Fachmännern und möchte schliesslich nur noch darauf hindeuten, dass, wie aus dem Vorstehenden sich erkennen lässt, die Restfarbentheorie in ihrem Wesen gar nicht neu, sondern nur eine consequente und erweiterte Anwendung von der Theorie der Complementärfarben ist.

Ueber Einwirkung des Ammoniaks auf chlorchromsaures Kali;

von

A. Leist, Stud. pharm.

Bei den Versuchen, die Amidochromverbindungen durch Einwirkung von trocknem Ammoniak auf chlorchromsaures Kali, respective Chromsäurechlorid darzu-

Digitized by Google

stellen,[1]) hat Julius Heintze zwei neue Chromverbindungen erhalten: $Cr_3O_6(OK)_2$ und $Cr_3O_6(O.NH_4)_2$, welche sich nach ihm zu dem Chromoxychlorid von Thorpe $Cr_3O_6Cl_2$[2]) gerade so verhalten sollen, wie das neutrale chromsaure Kali zum gewöhnlichen Chromsäurechlorid. Die Structurformeln für die Verbindungen wären dann:

$$\begin{matrix} CrO_2.Cl \\ CrO_2 \\ CrO_2.Cl \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} CrO_2.OK \\ CrO_2 \\ CrO_2.OK \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CrO_2.O\acute{N}H_4 \\ CrO_2 \\ CrO_2.ONH_4 \end{matrix}$$

Hiernach würden diese Verbindungen Salze einer noch nicht bekannten chromigen Säure Cr_3O_7 sein. Heintze scheint diesen wichtigen Umstand übersehen zu haben, wenigstens nimmt er in dem betreffenden Aufsatze nicht gebührende Rücksicht darauf.

Nach seiner Angabe erhielt er das Kalisalz durch längere Einwirkung von trocknem Ammoniak auf trocknes chlorchromsaures Kali und zwar leitete er so lange Ammoniak über das gepulverte Salz, bis die eingetretene Temperaturerhöhung wieder nachgelassen hatte. Hierbei trat ein sehr starkes Zusammenbacken des vorher staubtrocknen Pulvers ein, und musste daher dasselbe erst wieder zerrieben werden. Das Product war ein Pulver von dunkelbrauner Farbe, welches nach Entfernung des gebildeten Chlorammoniums durch wenig kaltes Wasser sich in siedendem Wasser mit tief braunrother Farbe löste und beim Erkalten sich in schönen glänzenden, braunrothen hexagonalen Blättern, oder aus concentrirten Lösungen in blumenkohlartigen Krystallmassen abschied. Mit Natronlauge übergossen, gaben diese Krystalle keine Ammoniakreaction, verhielten sich gegen Pflanzenfarben neutral, waren unlöslich in Alkohol und Aether, aber

[1]) Dies Journ. [2] 4, 211.
[2]) Chem. News. 1869. S. 243.

Digitized by Google

mit tief braunrother Farbe bis zu 9 p.C. in kaltem Wasser löslich.

Die Analysen führten Heintze zu folgender Zusammensetzung:

	1.	2.	Berechnet
Cr_3	43,06	43,63	43,395
K_2	21,49	21,74	21,609
O_8	—	—	34,996
			100,000.

In der Absicht, durch weitere Versuche mit diesem Salze die Existenz einer chromigen Säure bestimmt nachzuweisen, habe ich es darzustellen versucht, jedoch zwei Mal ohne Erfolg. Wohl ist es mir gelungen, nach Heintze's Vorschrift ein Salz zu erhalten, welches die von ihm dem erwähnten Kalisalze zugeschriebenen Eigenschaften besitzt. Das von mir erhaltene ist ebenfalls von brauner Farbe, in Alkohol und Aether unlöslich, löslich aber und zwar mit tief braunrother Farbe bis zu 9 p.C. in kaltem, leicht löslich in siedendem Wasser, und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in schönen, braunen sechsseitigen Blättern resp. blumenkohlartigen Massen.

Der einzige Unterschied in den Eigenschaften zeigt sich in der Reaction. Die so weit verdünnte Lösung des Salzes, dass die Färbung derselben der Beobachtung der Reaction nicht hinderlich ist, röthet Lakmuspapier und Lakmuslösung ganz deutlich.

Ausserdem giebt dieses Salz schwache aber sehr deutliche Ammoniakreaction, selbst nach sechsmaligem Umkrystallisiren. Ebenso ergiebt auch die qualitative Analyse neben viel Chromsäure Spuren von Chromoxyd, welches ich sowohl dadurch nachgewiesen habe, dass ich es aus einer Lösung von sechs bis acht Grammen Salz durch Erhitzen mit Ammoniak niederschlug, als auch dadurch, dass ich aus einer ähnlichen Quantität Salz die Chromsäure durch essigsauren Baryt ausfällte und das Filtrat im Wasserbade zur Trockne verdunstete, wobei

Digitized by Google

mir die schwache Grünfärbung des Rückstandes die Gegenwart des Chromoxydes anzeigte.

Die quantitativen Analysen ergaben aber ganz besonders abweichende Resultate von den von Heintze angegebenen; und ebenso bemerkte ich zweimal bei der Darstellung des Salzes, dass wohl ein schwaches Zusammenbacken neben Temperaturerhöhung eintrat, ersteres aber doch lange nicht so bedeutend war, wie es Heintze angiebt. Ebenso bemerkte ich, dass, obgleich ich bei der zweiten Darstellung des Salzes bedeutend länger Ammoniak hatte einwirken lassen, als Heintze vorschreibt, es mir dennoch nicht gelungen war, das chlorchromsaure Kali völlig zu zersetzen. Schon bei der ersten Darstellung hatte ich in der Mutterlauge noch geringe Mengen unzersetzten chlorchromsauren Kalis bemerkt und glaubte, dass vielleicht dadurch die abweichenden Resultate bedingt sein könnten.

In beiden Fällen erhielt ich ein Salz, dessen Eigenschaften die oben beschriebenen sind, und in der Mutterlauge befanden sich neben viel Chlorammonium geringe Mengen von chlorchromsaurem Kali, Chromchlorid und wahrscheinlich saures chromsaures Ammoniak. Die Krystalle des dargestellten Salzes lieferten vier- resp. sechsmal umkrystallisirt, zerrieben und zwischen Fliesspapier gepresst, in beiden Fällen ein braunes Pulver, welches bei 110° getrocknet keinen Gewichtsverlust zeigte, und stärker erhitzt wie saures chromsaures Kali theilweise zu Chromoxyd reducirt wurde.'

Die Analysen wurden auf die Weise ausgeführt, dass die Chromsäure durch Salzsäure und Alkohol reducirt und dann das gesammte Oxyd durch Ammoniak heiss gefällt und als solches gewogen wurde, während aus dem Filtrat das Kalium als Chlorkalium bestimmt wurde. Das Ammoniak wurde durch Natronlauge ausgetrieben und als Ammoniumplatinchlorid gewogen. Die genaue Bestimmung der kleinen Menge neben Chromsäure vorhandenen Chromoxydes, war nicht möglich, eben weil die Menge zu klein war. Dagegen habe ich durch Titration mit schwefel-

Digitized by Google

saurem Eisenoxydul-Ammoniak und Zurücktitriren des überschüssigem Eisenoxydulsalzes durch Chamäleonlösung die Sauerstoffmenge bestimmt, welche bei der Umwandlung der Chromverbindung in Chromoxyd oxydirend wirksam wird. Die weiter unten angegebenen Versuchsresultate lehren, dass diese Sauerstoffmenge fast genau derjenigen entspricht, welche bei Umwandlung der der gefundenen Menge Chrom entsprechenden Quantität Chromsäure in Chromoxyd frei werden muss.

Die erste dargestellte Portion dieses Salzes gab nach viermaligem Umkrystallisiren folgende Resultate:

I. Aus 1,2085 Subst. erhielt ich 0,637 Cr_2O_3 und 0,6016 KCl.
II. Aus 0,6643 Subst. erhielt ich 0,3524 Cr_2O_3 und 0,3306 KCl.
III. Aus 1,1226 Subst. erhielt ich 0,592 Cr_2O_3 und 0,5568 KCl.
IV. Aus 2,832 Subst. erhielt ich 0,0405 $Pt(NH_4)_2Cl_6$.

Hieraus folgt für 100 Theile des Salzes:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel	Berechnet
Cr_2	36,18	36,43	36,26	—	36,29	35,56
K_2	26,07	26,04	25,90	—	26,00	26,44
O_7	—	—	—	—	37,59	38,00
NH_4	—	—	—	0,12	0,12	
					100,00	100,00

Die zweite dargestellte Portion Salz lieferte nach sechsmaligem Umkrystallisiren folgende Resultate:

I. Aus 1,835 Subst. erhielt ich 0,951 Cr_2O_3 und 0,901 KCl.
II. Aus 1,554 Subst. erhielt ich 0,808 Cr_2O_3 und 0,778 KCl.
III. Aus 3,493 Subst. erhielt ich 0,049 $Pt(NH_4)_2Cl_6$.
IV. Aus 3,125 Subst. erhielt ich 0,046 $Pt(NH_4)_2Cl_6$.

Hieraus folgt für 100 Theile des Salzes:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel	Berechnet
Cr_2	35,59	35,65	—	—	35,62	35,56
K_2	25,72	26,19	—	—	25,96	26,44
O_7	—	—	—	—	38,30	38,00
NH_4	—	—	0,12	0,12	0,12	
					100,00	100,00

Directe Bestimmung des Sauerstoffs durch Titration nach der Formel:

$$6\,FeSO_4 + 2\,CrO_3 + 6\,H_2SO_4 = 3\,(Fe_2\,3\,SO_4) + Cr_2\,3\,SO_4 + 6\,H_2O$$

Digitized by Google

I. 9,466 $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 + 6\,H_2O$ erforderten 0,998 Chromsalz + 14,866 Chamäleonlös. (166 = 0,0147 Fe).

II. 8,410 Eisendoppelsalz erforderten 0,678 Chromsalz + 50,966 Chamäleonlös. (166 = 0,0105 Fe).

III. 10,787 Eisendoppelsalz erforderten 1,035 Chromsalz + 34,666 Chamäleonlös. (166 + 0,0105 Fe).

Aus diesen Versuchen ergiebt sich eine Quantität activen Sauerstoffs von resp. 16,23, 16,27 und 16,25 p.C.

Ein Versuch mit reinem saurem chromsaurem Kali lieferte folgende Zahlen:

9,284 Eisendoppelsalz erforderten 0, 759 $K_2Cr_2O_4$ + 31,2566 Chamäleonlös. (166 = 0,0147 Fe) also 16,31 p.C. activen Sauerstoff.

Berechnet man denselben aus der mittleren aus den fünf Versuchen ermittelten Chrommenge, so ergiebt sich 16,62 p.C., also so wenig mehr, dass diese Differenz durch den nachgewiesenen geringen Chromoxydgehalt des analysirten Körpers erklärt ist.

Wenn nun auch die Resultate der Analysen der Salze von verschiedener Bereitung nicht völlig übereinstimmen, so ergiebt sich doch aus dem Verhältniss der Gewichtsmengen der Bestandtheile, dass nur saures chromsaures Kali vorlag, verunreinigt durch etwas saures chromsaures Ammoniak und Chromoxyd und nicht ein Salz, wie es Heintze gefunden haben will. Das abweichende Aussehen des dargestellten Salzes von dem des sauren chromsauren Kalis ist, wie schon einmal erwähnt, verursacht durch Spuren von saurem chromsaurem Ammoniak und Chromoxyd, welche beigemengt sind. Wenigstens ist es mir gelungen, dadurch, dass ich viel saures chromsaures Kali mit Spuren von chlorchromsaurem Kali, saurem chromsaurem Ammoniak und Chromchlorid habe zusammenkrystallisiren lassen, ein Salz zu bekommen, welches in seinem Aussehen und Verhalten gegen Reagentien im Wesentlichen mit dem obigen Salze übereinstimmte.

Man ist versucht, die Erklärung der Differenz meiner Versuche und derer von Heintze darin zu suchen, dass seine Analysen unrichtig sind, und ihm wie mir ein nicht ganz reines saures chromsaures Kali vorgelegen habe.

Digitized by Google

Denn die Erscheinungen bei der Darstellung und die Eigenschaften des Salzes, wie sie von Heintze beschrieben sind, stimmen in allen wesentlichen Punkten mit den von mir beobachteten überein. Nur die neutrale Reaction des Heintze'schen Salzes scheint dafür zu sprechen, dass diese Erklärung nicht die richtige ist; man müsste denn annehmen, dass Heintze eine concentrirte Lösung derselben zu dem Versuche angewendet hat, wo dann allerdings die saure Reaction mit Lakmuspapier nicht erkannt werden kann.

Allein diese Erklärung darf so lange nicht als die richtige angenommen werden, als noch eine andere Erklärung möglich ist. Sie dürfte die sein, dass Heintze die Methode zur Herstellung seines Salzes nicht genau genug angegeben hat; denn nach der von ihm beschriebenen Methode erhält man es eben nicht. Somit ist es Heintze's Sache, seine Angaben dadurch zu sichern, dass er genauer beschreibt, wie er zu seinem Salze gelangt ist, um andern Chemikern die Controle desselben möglich zu machen. Erst wenn diese Angaben ausbleiben, dürfte man die Unrichtigkeit seiner Analysen als Erklärung für die Differenz seiner Resultate und der meinigen acceptiren.

Vorbeschriebene Versuche sind in dem chemischen Universitätslaboratorium zu Halle ausgeführt worden.

Halle, a/S. d. 1. März 1872.

Ueber die Reduction der Glutansäure durch Jodwasserstoff;

von

W. Dittmar.

Während des letzten Sommersemesters habe ich auf Veranlassung des Herrn Professor Ritthausen die von demselben vor mehreren Jahren durch Behandlung der

Digitized by Google

von ihm entdeckten Glutaminsäure mit salpetriger Säure erhaltene „Glutansäure" von Neuem dargestellt, um für ein etwas eingehenderes Studium dieser interessanten Substanz das Material zu gewinnen.

Aus den von Ritthausen ermittelten Thatsachen [1]) ergiebt sich mit ziemlicher Sicherheit, dass die Glutansäure eines der C_5 im Molekül enthaltenden Homologen der Aepfelsäure ist, soweit also zusammenfällt mit den drei Homomalsäuren, die man aus den Pyrogensäuren der Citronensäure dargestellt hat; und lag es deshalb nahe zu vermuthen, dass sie mit einer derselben identisch sein möge. Zur Entscheidung dieser Frage beabsichtigte ich anfangs, ausser der Säure selbst, noch eine Reihe ihrer Salze darzustellen und zu untersuchen und die Resultate zunächst mit den von Swarts für seine Itamalsäure gefundenen zu vergleichen. Aber leider führten alle von mir in dieser Richtung ausgeführten Versuche zu sehr unerquicklichen Resultaten, indem es mir nämlich nicht gelang, die Säure krystallisirt zu erhalten und da auch die sämmtlichen Glutanate, die ich dargestellt habe, im Exsiccator zu eigenschaftslosen Massen eintrockneten. Ich habe deshalb, um das einmal vorhandene Material nützlich zu verwenden, das Verhalten der Glutansäure zu Jodwasserstoff untersucht.

Von vornherein war zu erwarten, dass die Glutansäure durch das genannte Reagens — analog der Aepfelsäure — zu einer zweibasischen Säure von der Zusammensetzung der Pyroweinsäure reducirt werden würde und in der That genügt ein (in kleinem Maassstab aber bezüglich der verwandten Säure und des gebildeten Jods quantitativ ausgeführter) Versuch, um dies mit voller Sicherheit zu constatiren. Es erübrigt also nur noch die Reduction in grösserem Maassstabe zu wiederholen und durch eine eingehendere Untersuchung der zu erhaltenden Des-

[1]) Dies Journ. **99**, 454; **103**, 233; **107**, 218 (über Glutaminsäure) **103**, 239 (über Glutansäure).

Digitized by Google

oxyglutansäure zu ermitteln, ob sie mit der Pyroweinsäure identisch oder nur isomer sei. Ehe ich auf die in dieser Richtung ausgeführten Versuche näher eingehe, will ich kurz angeben, wie das Material für dieselben beschafft wurde.

Als Ausgangspunkt diente ein Vorrath von nahezu reinem Conglutin, welches Professor Ritthausen früher nach seinem bekannten Verfahren aus Lupinen dargestellt hatte. Von diesem Material wurden ca. 2 Kil. — in vier gleich grossen Fractionen — nach der von Ritthausen[1]) früher angegebenen Methode durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure am Rückflusskühler zersetzt, und aus dem Reactionsproduct die Glutaminsäure abgeschieden und gereinigt. Im Uebrigen auf die unten citirten Abhandlungen verweisend will ich mich hier darauf beschränken anzugeben, dass die Abtrennung des Leucins und Tyrosis vom Rohproduct in der Art geschah, dass man dasselbe in eine concentrirte Lösung von Barytsalz verwandelte und diese bis zur möglichst vollkommenen Abscheidung der genannten Körper in der Kälte stehen liess, und dass die Reinigung der aus dem Barytsalz wieder freigemachten Säure von der vorhandenen Asparaginsäure durch fractionirende Krystallisation bewerkstelligt wurde. Jede einzelne der im Verlauf der Reinigungsoperationen erhaltenen Glutaminsäurefractionen wurde als rein angesehen, wenn sie mit salpetersaurem Quecksilberoxyd nicht mehr auf Tyrosin reagirte und das beim Kochen einer Probe mit Wasser und kohlensauren Kupfer erhaltene Filtrat selbst nach mehrstündigem Stehen kein asparaginsaures Kupfer absetzte. Zur Vorsicht wurde für eine der Fractionen der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff ermittelt. Das Resultat stimmte mit der Formel $C_5H_9NO_4$ überein.

0,2879 Grm. Substanz gaben 0,3551 Kohlensäure und 0,1422 Wasser, entsprechend 40,71 p.C. C und 6,64 p.C. H statt 40,82 und 6,12.

---

[1]) Siehe Citate auf Seite 339.

Digitized by Google

Die Gesammtausbeute an gereinigter Säure betrug 80—90 Grm.

Die Umwandlung der Amido- in die Oxysäure gelang leicht, nachdem einmal erkannt war, dass die Reaction nicht, wie in vielen ähnlichen Fällen, beim Einleiten der salpetrigen Säure sofort, sondern erst bei längerem Stehen der mit letzterer gesättigten Mischung allmählich, zu Ende geht. Nach einigen Tastversuchen stellte sich das folgende Verfahren als vortheilhaft heraus: 15 Grm. krystallisirte Glutaminsäure werden in einem mit Gaszuleitungs- und Ableitungsrohr versehenen verdeckten Kölbchen mit 20 Cc. Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht und 10 Cc. Wasser übergossen, das Kölbchen dann in ein kaltes Wasserbad eingesenkt und in die Mischung so lange salpetrige Säure eingeleitet, als diese noch sichtbar einwirkt. (Das aus einem Ueberschuss von Salpetersäure durch 50 Grm. arsenige Säure erzeugbare Gas wird hierfür ausreichen). Man lässt das Gemisch etwa einen Tag, jedenfalls so lange stehen, bis sich beim Umschwenken kein erheblicher Stickstoffschaum mehr zeigt, leitet dann wieder salpetrige Säure ein, lässt wieder stehen und fährt so fort, bis das erhaltene Product selbst nach eintägigem Stehen noch stark auf angesäuerte Jodkaliumlösung reagirt. Die Flüssigkeit wird dann mit Wasser stark verdünnt, erst — zur Entfernung des Stickoxyds mittelst der entweichenden Kohlensäure — mit Marmor theilweise, und schliesslich mittelst Kalkmilch in der Wärme vollständig gesättigt.

Der jetzt vorhandene Kalküberschuss wird durch Einleiten von Kohlensäure, Erhitzen und Filtriren eliminirt, das Filtrat auf ein kleines Volum im Wasserbad eingedampft und aus der Lösung dann das Glutanat durch Zusatz von 90 procentigem Spiritus ausgefällt. Der noch stark salpetersäurehaltige teigige Niederschlag wird wieder in Wasser gelöst, abermals mit Alkohol gefällt und dies so oft wiederholt als nöthig, um ein nitratfreies Filtrat zu erhalten.

Sobald der salpetersaure Kalk nahezu entfernt ist, nimmt der Niederschlag eine mehr pulverige Beschaffen-

Digitized by Google

heit an und zeigt dann die von Swarts für das itamalsaure Salz beobachtete Eigenschaft, sich beim Erwärmen mit Wasser theilweise in eine krystallinische unlösliche Modification zu verwandeln.

Zur Darstellung der Säure kann man das in kaltem Wasser gelöste Kalksalz in der Kälte [1]) mit Bleiessig fällen und das gefällte Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zersetzen. Bei Ausführung dieser Methode zeigte sich indessen, dass bei der Darstellung des Bleisalzes stets ein erheblicher Antheil der Säure in der Lauge bleibt, aus der er nur mit Mühe gewonnen werden kann. Ich zog es deshalb, bei späteren Darstellungen, vor, die Säure direct aus dem Kalksalz abzuscheiden: durch Erwärmen desselben mit sehr schwach überschüssiger Oxalsäurelösung und genaues Ausfällen des bleibenden Oxalsäurerests durch vorsichtigen Zusatz von Kalkwasser.

Die von dem oxalsauren Kalk abfiltrirte Lösung wurde zunächst in einer mit einer Vorlage verbundenen Retorte im Kohlensäurestrom ziemlich weit eingekocht, der Rückstand dann auf dem Wasserbad zur Syrupsconstistenz gebracht, der Syrup zur Entfernung einer aus den Reagentien stammenden Spur von Gyps in starkem Alkohol gelöst, filtrirt und wieder eingedampft.

Da sich bei der Behandlung mit Alkohol etwas Aethylglutansäure gebildet haben konnte, so wurde die Säure nochmals in verdünnte wässerige Lösung gebracht, als solche auf dem Wasserbad längere Zeit erwärmt und erst dann wieder bis zur Syrupsconsistenz eingedampft. Der Abdampfungsrückstand wurde im Exsiccator über Schwefelsäure sich selbst überlassen. — Das beim Einkochen der Säurelösung erhaltene Destillat stellte sich nach Entfernung der gelösten Kohlensäure durch Erwärmen, stets als völlig neutral heraus. Nun giebt Swarts von seiner Itamalsäure an, dass sie mit Wasserdämpfen flüchtig sei; es ist also

[1]) Beim Erwärmen backt der Bleiniederschlag zu einer harzähnlichen Masse zusammen.

Digitized by Google

klar, dass die Glutansäure mit dieser Säure jedenfalls nicht identisch sein kann.

Auch darin wich mein Präparat von der Itamalsäure ab, dass es selbst nach wochenlangem Stehen im Exsiccator nur schwache und undeutliche Spuren von Krystallisation zeigte, während es Swarts gelang, seine Itamalsäure in isolirbaren Krystallen zu erhalten, deren Schmelzpunkt bestimmt werden konnte.

Bezüglich der Darstellung der Glutansäure habe ich noch anzugeben, dass die Ausbeute immer weit hinter der berechneten zurückblieb, im günstigsten Falle nur etwa $^1/_3$ des verwandten Glutaminsäureproducts. Zur Erklärung des enormen Verlusts kann ich nur angeben, dass sich bei der Einwirkung der salpetrigen Säure stets etwas Kohlensäure bildete, und dass das Kalkglutanat, selbst bei Abwesenheit von Nitrat, durch Alkohol nicht ganz vollständig gefällt wird.

Die Reduction der Glutansäure wurde immer in der Art ausgeführt, dass man eine vorher im Wasserbad möglichst weit concentrirte Säureprobe in ihrem vierfachen Gewicht einer bei gewöhnlicher Temperatur völlig mit Gas gesättigten wässerigen Jodwasserstoffsäure löste, und die Lösung im zugeschmolzenen Rohr ca. 8 Stunden lang einer Temperatur von 120° aussetzte. (Dass diese Zeit für die Beendigung der Reaction genügt, wurde beim ersten Versuch constatirt durch volumetrische Bestimmung des Gewichts des eliminirten Jods und Vergleichung desselben mit dem der angewandten Glutansäure. Das gefundene Gewichtsverhältniss stimmte mit $C_5H_8O_5 : I_2$ genau überein.) Um aus dem Reactionsproduct zunächst die Hauptmasse des eliminirten Jods zu entfernen, wurde dasselbe mit Wasser stark verdünnt und in einer Retorte — unter zeitweiligem Ersatz des verdampften Wassers, so lange gekocht, als sich noch violette Dämpfe zeigten. Ein continuirlich durch die Mischung gehender Strom von Kohlensäure diente zur Abhaltung des atmosphärischen Sauerstoffs und zur Verhinderung des sonst unfehlbar eintretenden heftigen Stossens der siedenden Masse.

Digitized by Google

Aus dem (noch jodhaltigen) Rückstande kann man einen Theil der vorhandenen Desoxyglutansäure mittelst Aether ausschütteln. Aber selbst nach vier- bis fünfmaliger Wiederholung dieser Operation mit erheblichen Aethermengen befindet sich der grösste Theil der Säure noch im wässerigen Rückstand. Das Verfahren wurde deshalb bald verlassen und durch das folgende ersetzt.

Man sättigt die von der Hauptmasse des Jods so wie angegeben, befreite Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt, erwärmt, bis das noch vorhandene Jod theils verflüchtigt, theils in Jodid + Jodat übergeführt ist, filtrirt und erhält so eine Lösung, die nur noch Jodid und Desoxyglutanat enthält. Die beiden Salze lassen sich leicht dadurch trennen, dass man ihre concentrirte Lösung mit dem mehrfachen Volum starken Alkohols vermischt. Das Desoxyglutanat scheidet sich dann — nach mehrstündigem Stehen fast vollständig — als krystallinischer Niederschlag ab, der durch Waschen mit Alkohol fast absolut jodidfrei erhalten wird. Behufs weiterer Reinigung wird das Präparat entweder noch ein zweites Mal aus wässeriger Lösung mit Alkohol gefällt, oder aus Wasser umkrystallisirt. Das aus der heiss gesättigten Lösung beim Erkalten sich abscheidende Salz bildet kleine wasserhelle Nadeln von der Zusammensetzung $C_5H_6Ba''O_4 . 5H_2O$, die schon in kaltem Wasser sehr leicht löslich sind. Das Krystallwasser geht zum Theil schon beim Liegen an der Luft weg; leicht und vollständig im trocknen Luftstrom bei 100°. Die Richtigkeit dieser Angaben erhellt aus Folgendem:

I. 0,5405 Grm. lufttrocknes, unverwittertes Salz liessen, im Luftstrom bei 100° getrocknet, 0,4073 Rückstand, der, im Sauerstoffstrom mit CuO verbrannt, lieferte: 0,2604 Kohlensäure, 0,1040 Wasser und 0,2986 kohlensauren Baryt.

II. 0,5290 Krystalle von einer anderen Darstellung liessen, so wie I. getrocknet, 0,3970 Rückstand.

III. 0,6352 Krystalle von einer dritten Darstellung liessen, im Trockenschrank bei 105° getrocknet, 0,4808 eines Rückstandes, dessen Gewicht sich bei 140—150° auf 0,4770 reducirte. Beim Glühen blieb 0,3493 kohlensaurer Baryt.

Digitized by Google

Berechnet für		Gefunden		
$C_5H_6BaO_4$ = 100		I.	II.	III.
C_5 =	22,48	21,90	—	—
H_6 =	2,25	2,84	—	—
Ba =	51,31	50,99	—	50,93[1])
O_4 =	23,97	(24,27)	—	—
	100,00			
$5H_2O$ =	33,71	32,70	33,25	33,17[1])
$4^1/_2 H_2O$ =	30,34	—	—	—

Die gefundenen Zahlen stimmen zwar nicht so genau mit der Theorie, als dies zu wünschen wäre; aber immerhin genau genug, um über die Richtigkeit der Formel keinen Zweifel zu lassen.

[Nach Arppe soll sich der pyroweinsaure Baryt beim Verdunsten seiner wässerigen Lösung als Krystallmehl absetzen, und (für je C_5) $2H_2O$ enthalten, von denen das eine bei 100°, das andere erst bei 160° weggeht.]

Aus dem Barytsalz erhält man leicht das Bleisalz und das Silbersalz durch Doppelzersetzung mittelst, beziehungsweise, essigsauren Bleis und salpetersauren Silbers.

Das Bleisalz ist ein weisser, amorph aussehender, sich leicht absetzender Niederschlag, der, im trocknen Luftstrom ohne Erwärmen getrocknet, die Zusammensetzung $C_5H_6PbO_4$ besitzt.

I. 0,3209 Grm. eines wie angegeben getrockneten Präparats verloren bei 100° nur 1,8 Mgrm. an Gewicht.

II. 0,3803 eines bei 100° getrockneten Salzes gaben, im Sauerstoffstrom mit CuO verbrannt, 0,2491 Kohlensäure, 0,0651 Wasser und 0,2505 eines Bleioxyds, welches beim Glühen im Wasserstoff 0,0165 Sauerstoff verlor.

Berechnet für $C_5H_6PbO_4$ = 100		Gefunden
C_5 =	17,81	17,86
H_6 =	1,78	1,90
Pb =	61,43	61,53
O_4 =	18,99	(18,71)
	100,01	

[1]) Das bei 140—150° Bleibende als wasserfreies Salz angesehen.

Digitized by Google

Das kalt gefällte Silbersalz (A) ist ein sehr voluminöser weisser Niederschlag von thonähnlicher Consistenz, der im Tageslicht sehr rasch einen graulichen Ton annimmt, dann aber bei fortgesetzter Exposition sich nicht weiter verändert. Mit Wasser gekocht schwindet er sehr erheblich zusammen und liefert ein Filtrat, aus dem sich nach längerem Stehen ein krystallinischer Niederschlag absetzt, aber in so geringer Menge, dass von einem Umkrystallisiren des Salzes für präparative Zwecke nicht die Rede sein kann. Das Salz lässt sich indessen leicht dadurch in krystallinischer Form erhalten, dass man eine verdünnte Lösung der freien Säure mit kohlensaurem Silber kurze Zeit kocht, rasch filtrirt und erkalten lässt. Das gelöst gewesene Salz scheidet sich dann in Nadeln (B) aus. Bei weitem der grösste Theil des Salzes aber findet sich beim überschüssigen Carbonat auf dem Filter.

Man kann ihn gewinnen, indem man den Inhalt des Filters in Salpetersäure löst und die Lösung mit Ammoniak schwach übersättigt; es entsteht dann ein thoniger, dem Präparat I ähnlich sehender Niederschlag (C).

Die Salze A, B, C zeigten dieselbe Zusammensetzung; bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrocknet, enthalten sie alle die der Formel $C_5H_6Ag_2O_4$ entsprechende Menge Metall.

Vom Präparat	A.	B.	C.
getrocknet bei	gew. Temp.	100°	100°
gaben	0,6610	0,1928	0,3320 Grm.
beim Glühen	0,4105	0,1204	0,2058 „
kohlefreies metallisches Silber, entsprechend	62,10	62,44	61,99 p.C.

Die Formel verlangt: 62,43 p.C.

[Das hier bezüglich des Bleisalzes und des Silbersalzes Angebene steht mit dem von Arppe und von Kekulé für die entsprechenden Salze von beziehungsweise der eigentlich sogenannten und der von der Itaconsäure derivirenden Pyroweinsäure beobachteten nicht im Widerspruch.]

Ausser den in Obigem aufgeführten Desoxyglutanaten

Digitized by Google

habe ich noch das neutrale Kalksalz und das saure Ammoniaksalz dargestellt.

Kalksalz. Zu der mässig verdünnten Lösung eines bekannten Gewichts von reiner krystallisirter Säure wurde von der dem Verhältniss $C_5 : Ca''$ gemäss abgewogenen Menge von kohlensaurem Kalk etwa die Hälfte direct, und da eine weiter zugesetzte Menge nicht mehr einwirken wollte, der Rest nach vorheriger Umwandlung in Aetzkalk zugesetzt. Die (noch schwach saure) Lösung, auf das Wasserbad gebracht, setzte bald, schon in der Wärme, grosse Mengen dünner blättriger opaker Krystalle ab, die, ein Mal abgeschieden, sich als im Wasser sehr schwer löslich erwiesen. Die Krystalle enthalten, an der Luft getrocknet, für je $C_5H_6CaO_4$, 1 Mol. Wasser, von dem bei 100° nichts, bei ca. 120° ein Theil, der Rest aber erst bei etwa 180° vollständig weggeht.

0,3765 Grm. lufttrockne Substanz verloren bei 105° nichts, bei höherer schliesslich bis 187° gesteigerter Temperatur 0,0372 Grm. an Gewicht.

Der Rückstand, erst bei Rothglühhitze eingeäschert und dann über dem Gebläse bis zu constantem Gewicht geglüht, liess 0,1126 an Aetzkalk.

Hieraus berechnet sich der Gehalt der ursprünglichen Substanz an Wasser zu 9,88 p.C.; die Formel $C_5H_6CaO_4$, H_2O verlangt 9,57 p.C.; für den bei 187° verbliebnen Rückstand das 56 Thl. Kalk entsprechende Gewicht zu 168,8 statt $C_5H_6CaO_4 = 170$.

[Arppe erhielt den neutralen pyroweinsauren Kalk — durch Kochen der wässerigen Säure mit kohlensaurem Kalk, Abdampfen und Erkälten — als ein Krystallmehl von der Zusammensetzung $C_5H_6CaO_4$, $2H_2O$, welches sein Wasser erst bei 160° verlor und fast 100 Thl. kochendes Wasser zur Wiederauflösung bedurfte.]

Ammoniaksalz. Das neutrale Ammoniaksalz der Pyroweinsäure zeigt bekanntlich die charakteristische — von Arppe zuerst an der aus Weinsteinsäure erhaltenen Säure beobachtete und später von Kekulé an der von der Itaconsäure derivirenden bestätigte — Eigenschaft,

Digitized by Google

schon beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung unter Ammoniakverlust in das saure Salz überzugehen, welches dann aus der stark concentrirten Lösung in Krystallen anschiesst. Das Verhalten der Desoxyglutansäure gegen Ammoniak ist dem der Pyroweinsäure ganz analog. Aus einer ursprünglich stark alkalisch gewesenen Lösung erhielt ich durch Concentration derselben im Wasserbad und Stehenlassen des Rückstands im Exsiccator schöne, durchsichtige, concentrisch gruppirte Krystalle, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure — wobei sie sich nicht sichtbar veränderten — den der Formel $C_5H_8O_4$, NH_3 entsprechenden Ammoniakgehalt zeigten.

0,4485 Grm. Substanz, in sehr concentrirter Lösung mit Salzsäure und Platinchlorid unter Zusatz von absolutem Alkohol gefällt, gaben eine Menge von Platinsalmiak, die beim Glühen 0,3102 Metall hinterliess, entsprechend 11,89 p.C. Ammoniak (NH_3). Die Formel verlangt 11,41 p.C.

Für die Darstellung der freien Desoxyglutansäure wurde anfangs vom Baryt- oder Bleisalz ausgegangen und diese mit Schwefelsäure zersetzt. Später fand man es vortheilhafter, die Säure aus ihrem Silbersalz abzuscheiden, da dieses aus selbst jodidhaltigem Barytsalz leicht, durch fractionirende Fällung mittelst Silbersalpeters, rein erhalten werden kann. Das Salz wurde mit einer für die Umwandlung des Silbers in Chlorid fast ausreichenden Menge titrirter Salzsäure im Wasserbad digerirt, das Chlorsilber durch Filtration entfernt, und aus dem Filtrat in der Hitze der vorhandene Silberrest mit Schwefelwasserstoff gefällt, nachdem man vorher etwas in Wasser aufgeschlämmtes kohlensaures Blei zugefügt hatte, da das für sich gefällte Schwefelsilber sich nicht filtriren lassen wollte. Das Filtrat wurde nach vorhergegangener Concentration auf dem Wasserbad, im Exsiccator über Schwefelsäure zur Krystallisation sich selbst überlassen.

Die Desoxyglutansäure, obgleich sie in Wasser sehr leicht löslich ist, krystallisirt ausserordentlich leicht und zeigt namentlich eine auffallende Neigung, grosse Krystalle zu bilden. Mehrere Male sah ich in Lösungen, die nur

Digitized by Google

wenige Gramme Substanz enthielten, wohl ausgebildete Krystallindividuen von bis zu 1 Cm. Länge und Breite und mehreren Mm. Dicke entstehen. Ich erwähne dies, da mir Herr Professor Kekulé mittheilt, dass er die Pyroweinsäure, selbst beim Arbeiten mit Quantitäten von etwa 60 Grm. immer nur in kleinen Krystallen erhalten habe.

Herr Professor vom Rath hat die grosse Güte gehabt, die Desoxyglutansäure krystallographisch zu untersuchen und mir die Resultate in dem folgenden Bericht zur Verfügung zu stellen:

„Krystallsystem monoklin.

Axenelemente; Klinoaxe (a) : Orthoaxe (b) : Verticalaxe (c) :
= 2,6841 : 1 : 2,065.

Neigung der Klinoaxe zur Verticalaxe = 96° 45′

Beobachtete Formen:

Verticales Prisma	m	= (a : b : ∞ c), ∞ P
Negatives Hemidoma	e	= (a : ∞ b : c), — P ∞
Basisches Pinakoid	c	= (∞ a : ∞ b : c), oP
Orthopinakoid	b	= (∞ a : b : ∞ c), ∞ P ∞

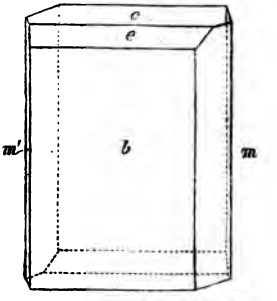
Die Krystalle sind stets tafelförmig ausgebildet parallel dem Orthopinakoid b.

Die Axenelemente wurden aus folgenden Messungen hergeleitet:

b : m = 110° 34′; c : m = 92° 22′; c : e = 103° 32′.

Daraus berechnen sich folgende Winkel:

m : m′ über b	=	41°	8′
m : m′ (orthodiag. Kante)	=	138	52
b : c	=	96	45
b : e	=	131	46
(gemessen	=	131	45)



Die Fundamentalwinkel konnten genau, mittelst des grossen Goniometers gemessen werden.“

Digitized by Google

Die Krystalle der Desoxyglutansäure bleiben, im Vacuum über Schwefelsäure aufbewahrt, klar und durchsichtig. Die Zusammensetzung der so getrockneten Substanz entspricht der Formel $C_5H_8O_4$, wie aus den folgenden Analysen hervorgeht, die sich auf den ersten Krystallanschuss aus einer aus Silbersalz dargestellten Säure beziehen:

I. 0,1606 Grm. Substanz, im Sauerstoffstrome mit CuO verbrannt, gaben 0,2647 Kohlensäure und 0,0912 Wasser. Bei dieser Analyse war eine Spur der Substanz der Verbrennung entgangen, indem von dem entstandenen flüssigen Sublimat etwas nach dem hinteren kalten Ende des Verbrennungsrohrs hingekrochen war. Es wurde deshalb bei Analyse

II. hinter das Schiffchen ein oxydirter Kupferpropf eingeschoben und dieser während der Verbrennung im Glühen erhalten. Die jetzt völlig normal verlaufende Verbrennung lieferte folgende Zahlen: Substanz = 0,1989; Kohlensäure = 0,3322; Wasser = 0,1989.

Berechnet für $C_5H_8O_4 = 100$		Gefunden I.	Gefunden II.
C_5	= 45,46	44,96	45,55
H_8	= 6,06	6,31	6,44
O_4	= 48,48		
	100,00.		

Die Desoxyglutansäure ist, ebenso wie die Pyroweinsäure, in Wasser, Alkohol, Aether sehr leicht löslich. Sie schmilzt im Capillarrohr um 97°. Eine grössere Quantität, im Destillationskölbchen stärker erhitzt, gerieth bei ca. 238° in sehr unregelmässiges stossendes Sieden, während das Thermometer rasch höher und höher stieg. Bei 300° wurde der Versuch abgebrochen. Es war im Ganzen sehr wenig wirklich überdestillirt. Der etwas braun gefärbte Rückstand schmolz allmählich zwischen 78 und 85°. Der Schmelzpunkt der ursprünglichen Substanz war zu 96° bestimmt worden. Offenbar hatte sich die Säure theilweise zersetzt und zwar im Wesentlichen wohl — der Pyroweinsäure analog — in Anhydrid und Wasser. Durch einen besonderen Versuch habe ich mich überzeugt, dass bei dem in Rede stehenden Process keine Kohlensäure entsteht, ein Zerfallen in $CO_2 + C_4H_8O_2$ also nicht eintritt.

Digitized by Google

Die eben für den Schmelzpunkt gegebene Zahl ist abgeleitet aus einer Reihe von Bestimmungen an genetisch mehr oder weniger von einander verschiedenen Präparaten. In der unten zu gebenden Zusammenstellung der Beobachtungsresultate bedeutet:

I. dasselbe Präparat, welches für die Elementaranalysen gedient hatte;

II. eine Substanz, die in der Art erhalten worden, dass man eine (in sehr kleinem Maassstab erhaltene) Säurelösung zur Trockne verdampfte, den Rückstand in absolutem Aether löste, den sich zeigenden geringen Niederschlag abfiltrirte und das nach dem Verjagen des Aethers Bleibende im Exsiccator über Schwefelsäure zwei Tage lang stehen liess.

Die übrigen Präparate waren erhalten worden wie folgt:

III. Das, wie oben angegeben, von der Hauptmasse des Jods befreite Product der Reaction von Glutansäure auf Jodwasserstoff wurde mit Aether ausgeschüttelt; die durch Eindampfen der ätherischen Lösung gewonnene (jodhaltige) Säure in (jodfreies) Silbersalz verwandelt und aus diesem wieder frei gemacht. Die durch einfaches Verdampfen ihrer Lösung zur Trockne gewonnene Säure wurde (wie II) durch Auflösen in Aether gereinigt, dann aber wieder in Wasser gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

IV. Eine aus Silbersalz stammende, mittelst Aether gereinigte Säure wurde aus Wasser krystallisiren gelassen und drei successive erhaltene Krystallfractionen a, b, c jede für sich im Vacuum getrocknet.

V. Von einer aus Silbersalz stammenden (von IV. verschiedenen) Säurelösung wurde (a) ein kleiner Theil einfach zur Trockne verdampft; der Rest wurde zur Krystallisation gebracht und der erste Anschuss als „b", der folgende als „c" bezeichnet. Die (sehr geringe) Mutterlauge von c wurde einfach zur Trockne verdampft und

Digitized by Google

der hygroskopische Rückstand d (eben so wie a, b, c) im Vacuum getrocknet.

Die Bestimmungen geschahen in der bekannten Weise. Es wurde in jedem Falle die Temperatur t_1 der beginnenden und die Temperatur t_2 der vollendeten Schmelzung notirt und das Mittel aus beiden (t) als Schmelzpunkt angesprochen. Man fand:

Für	I.	II.[1])	III.	IVa.	IVb.	IVc.	Va.	Vb.	Vc.	Vd.
t_1 =	96	97	96	96,7	96,5	95	95	92,2	95,8	87
t_2 =	96,7	98	97	97,3	97,5	96,7	96,5	94,3	96,0	90
t =	96,4	97,5	96,5	97,0	97,0	95,9	95,8	93,8	95,9	–

Für die Temperaturbestimmungen diente ein feines von Geisler in Bonn construirtes Thermometer, welches im Dampf des, unter einem 763 Mm. (Quecksilber von 25°) betragenden Luftdruck, siedenden Wassers genau 100° zeigte, also für die in Betracht kommende Temperaturregion wohl als richtig gelten konnte.

Die für Vc. gefundenen Zahlen haben natürlich als Näherungswerthe für den gesuchten Schmelzpunkt der Desoxyglutansäure kein Stimmrecht; sie beweisen nur, dass die Säure V. noch eine kleine Menge einer niedrig schmelzenden Verunreinigung enthielt. Aus der Gesammtheit der übrigen Zahlen aber darf man wohl den Schluss ziehen, dass die betreffenden Präparate sämmtlich im Wesentlichen eine und dieselbe chemisch homogene Substanz repräsentirten, deren wahrer Schmelzpunkt nicht erheblich über 97° liegen kann. Nun schmilzt nach Kekulé[2]) die bei der Hydrogenation der Itacon-, Citracon- und Mesaconsäure entstehende — nach ihm mit der eigentlich sogenannten identische — Pyroweinsäure bei 111—114°; in Uebereinstimmung hiermit fand neuerdings Wislicenus[3]) den Schmelzpunkt einer von ihm selbst aus Weinsteinsäure dargestellten Pyroweinsäure bei 111—112°, und genau

[1]) Eine gleichzeitig in demselben Bad erhitzte Probe von Pyroweinsäure (welche ich der Güte des Herrn Kekulé verdankte) schmolz fast plötzlich bei 111°.

[2]) Chem. Jahresber. 1861, 371 und 1862, 313.

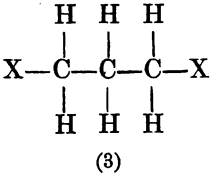
[3]) Ber. Berl. chem. Ges. 1869, 721.

Digitized by Google

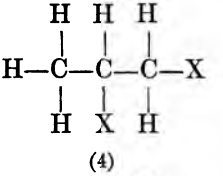
dasselbe Resultat erhielt er für eine nach ihm mit der Pyroweinsäure identische Substanz, welche er aus einer Cyanbuttersäure durch Kochen mit Kali gewonnen hatte. Diese Thatsachen zusammen mit den von mir für das Barytsalz und das Kalksalz meiner Säure gefundenen Abweichungen von den entsprechenden Pyrotartraten drängen zu der Annahme, dass die Desoxyglutansäure mit der Pyroweinsäure nicht identisch, sondern nur isomer sei. Dies zugegeben, und es wäre damit zugleich so gut wie bewiesen, dass die Glutansäure mit keiner der drei von der Aconitsäure derivirenden Homomalsäuren identisch sein kann, da diese wohl alle drei bei der Reduction wahre Pyroweinsäure liefern würden.

Es wäre nun interessant, den inneren Grund der Verschiedenheit der Desoxyglutansäure von der Pyroweinsäure kennen zu lernen. Sobald es meine Zeit erlaubt, werde ich denselben experimentell zu erforschen suchen. Er wird wohl darin bestehen, dass die eine der Säuren Orthopropylendicarbonsäure (Formel 1), die andere Methylbernsteinsäure (2) ist; denn von den vier der Theorie nach existenzfähigen Modificationen des Genus $C_3H_6X_2$ (X = COOH)

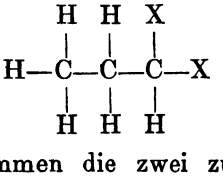
(1)



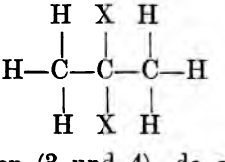
(2)



(3)



(4)



kommen die zwei zuletzt aufgeführten (3 und 4), da sie beim Erhitzen in Kohlensäure und Buttersäure (resp. Isobuttersäure) zerfallen müssen, nicht in Betracht.

Laboratorium der Versuchsstation Poppelsdorf b. Bonn.

Digitized by Google

Ueber das Drehungsvermögen von Glutan- und Aepfelsäure;

von

H. Ritthausen.

In meinen letzten Mittheilungen über die Glutamin- und Asparaginsäure, Zersetzungsproducte des Legumins und Conglutins beim Kochen mit Schwefelsäure [1]) bemerkte ich, dass über das Drehungsvermögen der aus diesen Säuren durch salpetrige Säure gebildeten Glutan- und Aepfelsäure ($C_5H_8O_5$ und $C_4H_6O_5$) nicht mit Sicherheit entschieden werden konnte.

Vor längerer Zeit schon ausgeführte Versuche mit grösseren Mengen Material, als früher zur Verfügung stand, ergaben nun, dass beide Säuren, wie erwartet werden durfte, optisch activ sind, und die Polarisationsebene links drehen. Zur genauern Bestimmung diente ein neues von Dubosq geliefertes Soleil'sches Saccharimeter.

Glutansäure. 7,04 Grm. krystallisirte Säure (dieselbe war Monate lang über SO_3 getrocknet und bildete eine strahlig-krystallinische feste Masse) wurden in Wasser zu 37,427 Grm. Flüssigkeit gelöst; 1 Theil Lösung enthielt demnach 0,1881 Th. Säure; das spec. Gewicht der Lösung war 1,074 bei 25°. Zwölf Ablesungen ergaben bei 200 Mm. Röhrenlänge im Mittel — 3,7° Ablenkung. Nach der Biot'schen Formel berechnet sich hieraus als specifisches Drehungsvermögen —9,15°. Da nach Landolt 1° Soleil 0,2172° der Kreistheilung am Wild'schen Polaristrobometer entsprechen, so ist die beobachtete Ablenkung in Wild'schen Graden — 0,80° und das spec. Drehungsvermögen — 1,98°.

Aepfelsäure. 4,718 Grm. krystallisirte Säure wurden in Wasser zu 28,41 Grm. Flüssigkeit von 1,067 spec. Gew.

[1]) Dies Journal [1] **107**, 218—240.

Digitized by Google

bei 25° gelöst; ein Gewichtstheil Flüssigkeit enthielt demnach 0,166 Grm. Säure. Zwölf Ablesungen bei 200 Mm. Röhrenlänge gaben im Mittel — 2,2° Ablenkung und berechnet sich hieraus das specifische Drehungsvermögen zu — 4,74°. Pasteur bestimmte für wässrige Lösung von activer Aepfelsäure dasselbe zu — 5,0°. Nach Wild'schen Graden ist die beobachtete Ablenkung — 0,48° und das spec. Drehungsvermögen — 1,04°.

Das Rotationsvermögen beider Säuren entspricht bezüglich der Grösse der Ablenkung dem der Muttersubstanzen, der Glutamin- und Asparaginsäure, für welche gefunden worden war:

Glutaminsäure = + 34,7°
Asparaginsäure = + 25,16°.

Oxydationsversuche mit übermangansaurem Kali auf Conglutin aus Lupinen;

von

Dr. **R. Pott.**

Die Angabe von Béchamp über die angebliche Bildung von Harnstoff bei der Oxydation des Eiweisses durch übermangansaures Kali gab wiederholt Veranlassung zu ähnlichen Versuchen, zuerst von Städeler[1]), dann in letzter Zeit von O. Löw und Tappeiner[2]) ausgeführt, die wesentlich den Zweck verfolgten, die Angaben von Béchamp zu prüfen. Die Resultate dieser Untersuchungen sind bekannt.

Noch ehe ich die Arbeiten von O. Löw und Tappeiner „über die Zersetzung des Eiweisses durch übermangansaures Kali" (dies Journ. [2] 4, 408), welche letztere

[1]) Dies Journ. [1] 72, 251.
[2]) Dies. Journ. [2] 2, 289.

Digitized by Google

in der Abhandlung „Chemische Ungebühr und Unsitte“ gerügt von H. Kolbe enthalten, zu Gesicht bekam, hatte ich mich schon längere Zeit mit den Oxydationsproducten des Conglutin, die durch Einwirkung von übermangansaurem Kali auf dasselbe erhalten wurden, beschäftigt.

Der leitende Gedanke in meiner Arbeit ist ein anderer wie der der früheren Arbeiten, nicht die Erzielung von Harnstoff führte mich zu den oft wiederholten Oxydationsversuchen mit übermangansaurem Kali zurück, sondern die völlig bei Seite geschobenen, mannigfachen Oxydationsproducte, die nur kurz erwähnt und einer näheren Untersuchung nicht werth gehalten wurden, und dann vor Allem der Verbleib des Stickstoffs in den Umwandlungsproducten der Albuminate durch übermangansaures Kali.

Neun Oxydationsversuche mit verschiedenen Mengen übermangansauren Kalis, von denen der erste ein zweifacher zu nennen, da ein Mal die Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur, das andere Mal in der Wärme verlief, ebenso der zweite mit vierfachen Mengen wiederholt wurde, sind in gleicher Weise, nur mit kleinen Abänderungen in den einzelnen Verfahren ausgeführt. Bei den ersten sechs Versuchen liess ich, von einer abgewogenen Menge Conglutin als Einheit ausgehend, in Nr. 1 die gleiche Menge, in Nr. 2 die zweifache Menge u. s. f., in Nr. 6 die sechsfache Menge übermangansaures Kali einwirken. In Nr. 7 stieg ich abwärts in Anwendnng des übermangansauren Kalis; auf 1 Theil Conglutin wirkten in Nr. 7 0,75 Th., in Nr. 8 auf 1 Theil 0,50 Th., in Nr. 9 auf 1 Theil nur 0,25 Th. übermangansaures Kali, also $^3/_4$, $^2/_4$, $^1/_4$ auf 1 Th. Conglutin.

Das Oxydationsverfahren für die einzelnen Versuche ist folgendes:

Allgemeines Oxydationsverfahren.

Die fein gepulverte abgewogene Menge Conglutin (das Präparat war zwei Mal gefällt und wurde zu den ersten sechs Versuchen verwendet; für Versuch 7—9 ein weniger

Digitized by Google

reines Präparat) wird in Kaliwasser gelöst und die anzuwendende Menge übermangansaures Kali in Lösung zugesetzt. Das Gemisch wird unter häufigem Umschütteln bei Wechsel von Handwärme und Zimmertemperatur des Tages, Nachts bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Beendigung der Reduction des übermangansauren Kalis zu Manganhyperoxyd stehen gelassen. Es tritt beim Erwärmen des Gemisches Bittermandelölgeruch auf. Nach eingetretener Reduction wird das Manganhyperoxyd von der dann völlig farblosen Lösung filtrirt, der Niederschlag von Manganhyperoxyd gut mit warmem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird bis zur Hälfte auf dem Wasserbade eingedampft. Um das Kali zu binden, wurde die dem angewandten übermangansauren Kali entsprechende Menge Schwefelsäure zugesetzt. Es entwickelte sich sofort ein Geruch nach Buttersäure, auch entsteht auf Zusatz der Säure ein Niederschlag einer caseïnähnlichen Substanz (nicht aber bei allen Versuchen), den wir mit A bezeichnen. Der Niederschlag wurde filtrirt und in gleicher Weise wie Conglutin erst mit Spiritus, zuletzt mit absolutem Alkohol behandelt und über Schwefelsäure getrocknet. Das Filtrat von A wurde destillirt, bis keine saure Reaction mehr im Destillat bemerkbar. Das Destillat, das die durch die Oxydation entstandenen flüchtigen Fettsäuren enthielt, wurde mit kohlensaurem Baryt in der Wärme digerirt, dann mit Barytwasser gesättigt; der überschüssige kohlensaure Baryt abfiltrirt. Das Filtrat (fettsaure Barytsalze) das ich B nennen will, wurde eingedampft und über Schwefelsäure getrocknet. Die in der Retorte rückständige Flüssigkeit wurde mit Spiritus versetzt, um das schwefelsaure Kali's auszufällen. Beim Uebergiessen des schwefelsauren Kali mit Kalihydrat trat ein starker Ammoniakgeruch auf. Das Filtrat von schwefelsaurem Kali wurde nach Entfernung des Spiritus durch Destillation mit kohlensaurem Baryt versetzt. Es entstand ein in Wasser leicht lösliches Salz. Nach Filtration vom überschüssigen kohlensauren Baryt wurde zum Filtrat desselben zur Ausfällung des Barytsalzes Alkohol gefügt. Das

Digitized by Google

Barytsalz, das wir mit C. bezeichnen, wurde durch öfteres Lösen in heissem Wasser und wiederholtes Fällen durch Alkohol gereinigt, endlich noch mit absolutem Alkohol behandelt und über Schwefelsäure getrocknet. Aus dem Barytsalze konnte die Säure durch Zersetzung desselben mit Schwefelsäure und Eindampfen des Filtrats vom schwefelsauren Baryt gewonnen werden. Sie wurde nur in einem Falle fest, sonst als syrupöse Masse erhalten. Das alkoholische Filtrat von dem Barytsalze durch Destillation von Alkohol befreit, zur Trockne eingedampft, gab ebenfalls eine syrupähnliche Masse, die wir schliesslich D. nennen wollen.

Reductionsdauer des übermangansauren Kali zu Manganhyperoxyd.

1.	Bei gleichen Mengen von übermangansaurem Kali auf Conglutin, Reductionsdauer	1	Tag
2.	bei doppelter Menge	5	Tage
3.	„ 3facher „	5	„
4.	„ 4 „ „	9	„
5.	„ 5 „ „	9	„
6.	„ 6 „ „	11	„

Je grösser also die Menge des übermangansauren Kali's, je länger die Reductionsdauer.

Bei Versuch 1 für Kälte und Wärme ergab sich, dass die Oxydation in der Wärme schneller, als in der Kälte verlief. —

Bei Versuch 7 und 8 war die Dauer der Reduction je einen Tag, bei 9 wurde, da die Oxydation auch noch nicht nach mehreren Tagen eintrat, die berechnete Menge Schwefelsäure gleich zu dem Gemisch gesetzt und trat die Reduction des übermangansauren Kalis sofort nach dem Zusatz der Säure ein.

Allgemeines über die Oxydationsproducte.

Ausser Blausäure, Ammoniak und Kohlensäure sind es folgende Oxydationsproducte, die in wechselnden Mengen

Digitized by Google

bei allen Versuchen auftreten. 1) Der Niederschlag A, eine caseïnähnliche Substanz, durch Schwefelsäure aus dem Filtrat von Manganhyperoxyd gefällt. Aus ihm lässt sich eine Kupferverbindung darstellen; 2) flüchtige Fettsäuren B, deren Barytsalze dargestellt wurden; 3) eine stickstoffhaltige Säure C, deren Barytsalz gewonnen werden konnte; 4) syrupöse Massen D, aus dem Filtrat der Barytsalze der stickstoffhaltigen Säuren durch Eindampfen erhalten, wahrscheinlich Gemische, ebenfalls stickstoffhaltig.

Niederschlag A.

Der Niederschlag A. ist nur theilweise in Wasser löslich, auch nicht gänzlich in der Wärme; in Essigsäure löslich, leichter in der Wärme; in Kali leicht, in Alkohol von 88 p.C. nur zum Theil löslich; unlöslich in absolutem Alkohol, ebenso in Aether. In concentrirter Schwefelsäure nur theilweise in der Wärme unter Bräunung löslich. In Salzsäure ohne Farbenwechsel aus blau in violett, unter Braunfärbung nur theilweise löslich, auch in der Wärme. In Salpetersäure ist derselbe nur theilweise löslich auch in der Wärme ohne Gelbfärbung, und giebt beim Erkalten einen Niederschlag. Die essigsaure Lösung wird durch Ferrocyankalium nicht gefällt. Das Millon'sche Reagens giebt keine Reaction, wohl aber Kupfervitriol und Kali eine violette Lösung, wie bei den Proteïnsubstanzen.

Flüchtige Fettsäuren B.

Der Hauptmenge nach Buttersäure. Es wurden die Barytsalze dargestellt, die in Wasser leicht löslich sind.

Stickstoffhaltige Säure und ihre Barytverbindung C.

Die stickstoffhaltige Säure C. durch Zersetzung ihres Barytsalzes mit Schwefelsäure erhalten, war das eine Mal eine feste körnige pulverige Masse, in Wasser ziemlich schwer löslich, leichter jedoch in der Wärme; schwer löslich in verdünntem Alkohol; unlöslich in Alkohol von 88 p.C., ebenso in Aether. Die in den übrigen

Digitized by Google

Versuchen als syrupöse Masse erhaltene Säure war in Wasser löslich, ebenso ihre Barytsalze, letztere aber unlöslich in Alkohol. Frisch gefällt sind sie flockig.

Syrupöse, stickstoffhaltige Massen D.

Sie enthalten meist einen festen Bodensatz, sind in Wasser löslich, leichter noch in der Wärme, ebenso leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Trocknen derselben im Wasserstoffstrome zur Analyse wurde wiederholt ein krystallinisches Sublimat, aus Benzoësäure bestehend, erhalten.

Quantitative Mengen der Oxydationsproducte.

Oxydations-Vers.	Niederschlag A.	Fettsaure Barytsalze B.	sticksth. Säure. Baryts. C.	Syrupöse Massen D.
1 : 1	18,59 p.C.	— p.C.	— p.C.	43,37 p.C.
2 : 1	3,42 „	6,12 „	8,02 „	38,12 „
3 : 1	2,90 „	3,61 „ (?)	11,17 „	34,52 „
4 : 1	Spur.	11,25 „	12,70 „	44,88 „
5 : 1	„	12,07 „	13,08 „	29,52 „
6 : 1	„	16,97 „	16,03 „	23,70 „
0,75 : 1	33,09 „		— „	20,20 „
0,50 : 1	59,21 „	0,68 „	— „	13,30 „
0,25 : 1	— „		— „	4,92 „

Betrachten wir zunächst die einzelnen Rubriken für sich, so ergiebt sich zu dem Niederschlag A.: Es zeigt sich eine Abnahme desselben bei Zunahme des übermangansauren Kalis, eine Zunahme des Niederschlags bei Verminderung der Menge des übermangansauren Kalis; bei den fettsauren Barytsalzen B.: eine Zunahme der flüchtigen Fettsäuren bei Zunahme der Menge übermangansauren Kalis, das gleiche gilt für die stickstoffhaltige Säure C. Die syrupösen Massen D. nehmen ab, je grösser die Menge des angewendeten übermangansauren Kalis; für die Versuche 7—9 ergiebt sich bei Verminderung des angewendeten übermangansauren Kalis eine Verminderung der syrupösen Massen.

Vergleichen wir nun die Mengenverhältnisse unter sich, so kann man daraus folgende Schlüsse ziehen. Eine

Digitized by Google

Abnahme des Niederschlags A., durch eine sich im Verhältniss steigernde Menge übermangansauren Kalis bewirkt, hat eine Zunahme der stickstoffhaltigen Säuren resp. Abnahme der syrupösen Massen und eine Vermehrung der flüchtigen Fettsäuren zur Folge. Eine Zunahme des Niederschlags A. findet bei einer abwärts schreitenden Verminderung von übermangansaurem Kali statt. — Der dem Caseïn ähnliche Körper nimmt also ab, d. h. wird durch einen Ueberchuss von übermangansaurem Kali zum Weitern oxydirt, bis er endlich ganz verschwindet. Ob die Kälte oder Wärme eine Rolle bei der Oxydation spielen, wie es aber wohl anzunehmen, kann aus dem vereinzelten Versuch nicht genügend ersehen werden.

Die Analyse ergab für die einzelnen Oxydationsproducte folgende Resultate:

Analyse der Oxydationsproducte.

Niederschlag A.

Oxydationsversuche.	C.	H.	N.	O.
1 : 1	49,40	6,81	16,12	27,67
2 : 1	49,78	7,23	—	—
3 : 1	50,00	7,32	—	—
—				
3 : 4	49,68	6,15	16,55	27,62
2 : 4	50,32	—	16,07	—
—				

Der Analyse nach ist es ein noch wenig oxydirtes Eiweiss, das freilich in seinen Reaktionen ein schon anderes Verhalten zeigt. —

Stickstoffhaltige Säure C.

a. Freie Säure.

Oxydationsversuche.	C.	H.	N.	O.
2 : 1 körnig,	38,23	6,06	10,68	45,03
3 : 1 pulver.	37,63	5,83	11,34	45,20

Digitized by Google

b. Barytsalze.

Oxydationsversuche.	C.	H.	Ba.	N.
2 : 1	25,78	3,33	33,89	6,55
3 : 1	24,91	2,34	32,62	6,29
4 : 1	23,18	2,73	37,02	5,52
5 : 1	22,94	3,22	39,54	4,11
6 : 1	1) 21,46	2,44	39,94	4,62
	2) 21,68	2,17	39,84	

Aus obigen Zahlen, die für die Barytsalze durch die Analyse gefunden wurden, lässt sich nun folgender Schluss ziehen: Zunahme von übermangansaurem Kali hat eine Abnahme des C und N zur Folge, während der Wasserstoff fast constant bleibt.

Die freie Säure aus den Barytsalzen berechnet, gab für Versuch 2 und 3 folgende Zahlen:

Oxydationsversuche.	C.	H.	N.	O.
2 : 1	38,26	4,96	9,76	47,02
3 : 1	36,97	3,47	9,33	50,33 u. s. w.

Syrupöse Massen D.

Oxydationsversuche.	C.	H.	N.	O.
1 : 1	38,15	6,04	12,36	43,45
2 : 1	36,67	6,99	15,51	40,83
3 : 1	42,51	—	15,04	—
4 : 1	40,12	6,11	14,76	39,01
5 : 1	40,37	—	12,23	—
1 : 4	42,68	6,46	13,02	37,84

Selbst diese syrupösen Massen, die wohl als Gemische anzusprechen sind, zeigen einen noch hohen Stickstoffgehalt.

Fassen wir noch einmal kurz das Resultat des Gefundenen zusammen, so wurden durch alle Versuche Oxydationsproducte mit einem hohen Stickstoffgehalt gefunden; es können daher diese Producte keineswegs ausser Acht bleiben, da sie zeigen, dass nur ein Theil als Ammoniak ausgeschieden wird, während der grösste Theil sich in den oben beschriebenen Oxydationsproducten wiederfindet.

Digitized by Google

Weitere Versuche verfolgten den Zweck, die stickstoffhaltigen Säuren näher zu erforschen; da dieser Theil der Arbeit aber noch nicht als abgeschlossen angesehen werden kann, möge das Folgende nur als vorläufige Notiz dienen.

Um der stickstoffhaltigen Säure näher zu kommen, wie sie durch Zersetzung durch Schwefelsäure aus ihrem Barytsalze gewonnen war, wurde, da sowohl mit neutralem, wie basisch essigsaurem Bleioxyd ein Niederschlag entstand, zur Lösung (freie Säure) neutrales essigsaures Bleioxyd gefügt, das Bleisalz abfiltrirt und zum Weiteren durch Zersetzung mittelst Schwefelsäure das Salz gereinigt. Nach Filtration des schwefelsauren Bleioxyds wurde das Bleisalz dann von Neuem durch neutrales essigsaures Bleioxyd gefällt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und zum öftern noch das Ausfällen und Zersetzen des Salzes wiederholt. Es liess sich im Filtrat des Salzes durch Ammoniak noch ein basischeres Salz ausfällen. Durch basisch essigsaures Bleioxyd wurde eine grössere Ausbeute eines basischen Salzes als durch neutrales essigsaures Bleioxyd erzielt. — Das Filtrat von Bleisalz wurde vom Blei durch Schwefelsäure befreit und nach Filtration des schwefelsauren Bleioxyds durch öfteres Eindampfen und Wiederauflösen des syrupösen Rückstandes die Essigsäure verjagt. — Bezeichnen wir das Bleisalz und die aus ihr durch Zersetzung des Salzes mittelst Schwefelwasserstoff dargestellte Säure mit α, die syrupöse Mutterlauge des Bleisalzes mit β.

Säure durch Zersetzung des Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoff, Bleisalz α.

1. Die aus dem Bleisalz dargestellte Säure ist eine syrupartige Masse, in Wasser löslich, leichter noch in der Wärme. 2. Die Bleisalze sind in Wasser schwer löslich, leichter in der Wärme; schwer löslich in verdünntem Alkohol, unlöslich in Alkohol von 88 p.C., ebenso unlöslich in Aether. Frisch gefällt sind sie flockig, werden dann harzig, schmelzen, ähnlich dem äpfelsauren Bleioxyd.

Digitized by Google

Syrupöse Mutterlaugen der Bleisalze β.

Sie verhalten sich wie die Mutterlaugen der Barytsalze. Nach längerem Stehen schieden sie eine krystallinische, blätterige Masse aus, ob Benzoësäure, ist noch festzustellen. — Sie gaben ein krystallinisches Sublimat.

Analysen der durch Zersetzung des Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoff dargestellten Säuren, und der Bleisalze.

1. Säure durch Zersetzung des Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoff.

Oxydationsversuch.	C.	H.	N.	O.
1 : 1	1) 45,53	5,84	13,31	35,32
	2) 45,44	5,88	13,06	35,62

2. Bleisalze.

Oxydationsversuch.	C.	H.	N.	Pb.
1 : 1	29,52	3,84	8,35	35,10
3 : 4	29,66	4,00	8,19	36,44

Aus obigen Salzen würde sich für die freie Säure folgende Zusammensetzung ergeben:

Oxydationsversuch.	C.	H.	N.	O.
1 : 1	45,48	5,91	12,75	35,86
3 : 4	45,95	6,19	12,68	35,18

Anhang.

Auch aus den syrupösen Mutterlaugen der Barytsalze liess sich weiterhin durch essigsaures Bleioxyd ein Bleisalz fällen. Auch dieses so gewonnene Salz wurde durch Schwefelwasserstoff mehrfach zersetzt und von Neuem gefällt. Die Filtrate der Bleisalze wurden vom Blei durch Schwefelsäure befreit, das schwefelsaure Blei abfiltrirt, das Filtrat durch wiederholtes Eindampfen von der Essigsäure befreit. Eingedampft erstarrte es zu einem Syrup.

Digitized by Google

Es wurden auf diese Weise die syrupösen Mutterlaugen der Barytsalze der ersten 6 Versuche verarbeitet.

Analyse des Bleisalzes aus der Mutterlauge der Barytsalze dargestellt.

Oxydationsversuch.	C.	H.	N.	Pb.
1 : 1	30,09	3,95	7,26	35,66

Diese Zahlen stimmen ziemlich mit denen der vorerwähnten Bleisalze. Es wäre somit ein Mittel gefunden, die syrupösen Massen, die immerhin die Hauptmenge der Oxydationsproducte bilden, weiter zu verarbeiten.

Laboratorium der Versuchsstation Poppelsdorf bei Bonn.

Weitere Mittheilung über das neue Platinchlorid;

von

Sidney A. Norton.

Im December 1870 Bd. 2, S. 469 dieses Journals habe ich mitgetheilt, dass durch Vermischen einer wässrigen Lösung von Platinchlorid (1 Mol.) mit einer Lösung von salpetersaurem Silber (2 Mol.) neben der unlöslichen Doppelverbindung von Chlorsilber mit Platinchlorid, eine gelbrothe Flüssigkeit entsteht, woraus nach dem Eindampfen beim Stehen über Schwefelsäure ein von dem gewöhnlichen Chlorplatin ganz verschiedenes, Krystallwasser enthaltendes Platinchlorid in schönen Krystallen anschiesst, welches an der Luft nicht zerfliesst, und welches nach Vermischen mit Salmiaklösung erst bei längerem Stehen oder Erhitzen Platinsalmiak liefert.

Ich habe grössere Mengen dieses schön krystallisirten Chlorplatins dargestellt, das gepulverte Salz zwischen

Digitized by Google

Fliesspapier abgepresst, und nachdem es wenige Stunden über Schwefelsäure gestanden hatte, zu den nachstehenden Analysen verwandt:

1,4567 Grm. hinterliessen beim Erhitzen im Porcellantiegel 0,6622 Grm. metall. Platin.

1,0726 Grm. wurden mit kohlensaurem Kali geschmolzen, die Masse mit Wasser und verdünnter Salpetersäure behandelt, und die klar filtrirte Lösung mit salpetersaurem Silber gefällt. Das Gewicht des erhaltenen Chlorsilbers betrug 0,3522 Grm.

1,4265 Grm. im Verbrennungsrohr mit chromsaurem Blei erhitzt gaben an das vorgelegte Chlorcalciumrohr 0,3088 Grm. Wasser ab.

Hiernach hat das analysirte Platinchlorid folgende Zusammensetzung: $PtCl_4 + 5\,H_2O$, nämlich:

		Berechnet	Gefunden
Pt	197,4	46,0	45,5
Cl_4	142,0	33,0	32,8
$5\,H_2O$	90,0	21,0	21,6
	429,4	100,0	99,9.

Man kann das Salz als Verbindung von 1 Molekül Platinchlorid mit 5 Mol. Wasser betrachten; doch hält es die Wassermoleküle verschieden fest gebunden. Beim Erhitzen auf 100° giebt es ohngefähr 16 p.C. Wasser aus, welche Menge etwa 4 Mol. Wasser entspricht. Bei vorsichtigem stärkeren Erhitzen hinterbleibt Platinchlorür.

Ich habe versucht, auf ähnliche Weise eben solche wasserhaltige Chloride einiger anderer Metalle darzustellen, aber bislang keine befriedigenden Resultate erhalten.

Leipzig, Laboratorium des Professor Kolbe.

Digitized by Google

Ueber einige Reactionen der Pyroschwefelsäure;

von

Dr. E. Drechsel.

(Vorläufige Mittheilung.)

Wenn man fein gepulvertes pyroschwefelsaures Kali[1]) mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat einige Zeit zum Kochen erhitzt, so enthält der Rückstand bedeutende Mengen von unterschwefligsaurem Salz. Man kann dasselbe sehr leicht nachweisen, indem man den Rückstand zunächst ein paar Mal mit Alkohol wäscht, in kaltem Wasser löst, und schnell mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Kadmiumoxyd zusammenbringt. Dieses letztere zersetzt alles etwa noch in der Lösung befindliche alkalische Schwefelmetall unter Bildung von kohlensaurem Alkali. Filtrirt man von dem überschüssigen Kadmiumsalz ab, so kann man mit dem Filtrat alle Reactionen auf unterschweflige Säure machen; säuert man mit Salzsäure an und erhitzt, so entweicht schweflige Säure und Schwefel scheidet sich ab; mit Eisenchlorid erhält man die charakteristische rothviolette Färbung und mit Silberlösung einen weissen, sehr schnell dunkel werdenden Niederschlag.

Erhitzt man ferner pyroschwefelsaures Kali mit einer alkoholischen Lösung von Aethyloxyd-Natron längere Zeit zum Sieden, so bildet sich ziemlich viel ätherschwefelsaures Salz. Da dieses Salz in absolutem Alkohol nicht löslich ist, so verfährt man zur Nachweisung desselben auf folgende Weise. Nachdem man längere Zeit gekocht hat, setzt man zu der siedenden Flüssigkeit nach und nach so viel Wasser hinzu, dass der Alkoholgehalt

---

[1]) Das Salz wurde einfach dargestellt durch Erhitzen von geschmolzenem saurem schwefelsaurem Kali bis zur gelinden Rothgluth und Erkaltenlassen.

Digitized by Google

derselben auf 70—75 p.C. sinkt, erhält noch einige Zeit im Sieden, filtrirt und dampft ein. Das hierbei hinterbleibende Salz enthält kohlensaures, ätherschwefelsaures und ganz geringe Spuren schwefelsaures Kali resp. Natron. Weingeist zieht hauptsächlich das ätherschwefelsaure Salz aus, welches unter dem Mikroskop in rhombischen Täfelchen krystallisirt erhalten wird; die verdünnte wässrige Lösung des Salzes gab mit etwas Salzsäure und Chlorbarium nur eine äusserst geringe Trübung; beim Kochen dagegen schieden sich nach und nach ziemlich reichliche Mengen von schwefelsaurem Baryt aus, herrührend von der Zersetzung der Aetherschwefelsäure. Beim Erhitzen des trocknen Salzes auf dem Platinblech entwickelte sich ein angenehm ätherischer Geruch; gleichzeitig schwärzte sich die Masse.

Die beiden besprochenen Reactionen lassen sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$\begin{matrix} SO_2\{OK \\ SO_2\{O \\ \quad\{OK \end{matrix} + 2\,KSH = SO_2\begin{matrix}\{OK \\ \{OK\end{matrix} + \underbrace{SO_2\begin{matrix}\{OK \\ \{SK\end{matrix}}_{\text{unterschwefligsaures Kali.}} + H_2S.$$

$$\begin{matrix} SO_2\{OK \\ SO_2\{O \\ \quad\{OK \end{matrix} + C_2H_5\,ONa = SO_2\begin{matrix}\{OK \\ \{ONa\end{matrix} + \underbrace{SO_2\begin{matrix}\{OK \\ \{O\,C_2H_5\end{matrix}}_{\text{ätherschwefelsaures Kali.}}$$

Beide beruhen auf der Spaltung der Pyroschwefelsäure; ich gedenke die Versuche fortzusetzen und gleichzeitig Parallelversuche mit gewöhnlichem saurem schwefelsaurem Kali anzustellen, um so den Beweis zu liefern, dass Schwefelsäure und Pyroschwefelsäure wirklich zwei durch bestimmte Reactionen von einander unterschiedene Säuren sind.

Freiberg, d. 26. März 1872.

Digitized by Google

Ueber Amidodracylsäure und Carboxamidodracylsäure;

von

Peter Griess.

(Vorläufige Notiz.)

Ganz eben so wie beim Zusammenschmelzen gleicher Theile von Amidobenzoësäure und Harnstoff eine Mischung von Uramidobenzoësäure und Carboxamidobenzoësäure entsteht[1]), wird aus Amidodracylsäure und Harnstoff ein Gemenge von Uramidodracylsäure und Carboxamidodracylsäure erhalten. Folgendes sind die wichtigsten Eigenschaften dieser beiden neuen Säuren:

Uramidodracylsäure.

$$C_8H_8N_2O_3 = C_7H_5\left(\begin{matrix}CO\\H_3\end{matrix}\right\}N_2\Big)'O_2.$$

Sie krystallisirt, ohne Wasser, in weissen länglichen glänzenden Blättchen, welche selbst in kochendem Wasser sehr schwer löslich und in kaltem fast unlöslich sind. Von heissem Alkohol wird sie viel leichter aufgenommen, von Aether aber fast gar nicht. Ihr Bariumsalz bildet kleine weisse, schon in kaltem Wasser sehr leicht lösliche Blättchen, welche im lufttrockenen Zustande nach der Formel $(C_8H_7N_2O_3)_2, Ba$ zusammengesetzt sind. Ihr Silbersalz ist ein weisser krystallinischer Niederschlag.

Es ist als eine eigenthümliche Thatsache zu betrachten, dass man die Uramidodracylsäure nur dann mit den angegebenen Eigenschaften erhält, wenn man bei deren Darstellung nur ganz im Kleinen arbeitet. Werden dagegen Amidodracylsäure und Harnstoff in etwas grösseren Mengen (worunter ich hier beiläufig 3 Grm. und darüber von jeder Substanz verstehe) zusammengeschmolzen, so

[1]) Dieses Journal [2] 4, 292.

Digitized by Google

entsteht eine Uramidodracylsäure, die in mehrfacher Hinsicht von der vorigen beträchtlich abweicht.

Diese zweite Modification der Uramidobenzoësäure krystallisirt in sehr kleinen rundlichen Gebilden, welche bei mikroskopischer Betrachtung eine gewisse Aehnlichkeit mit Hefezellen zeigen. Ich habe mir viel Mühe gegeben, beide Säuren in derselben Form krystallisirt zu erhalten, bis jetzt aber ohne Erfolg; dessen ungeachtet kann ich mich noch nicht entschliessen, sie für chemisch verschiedene Individuen anzusehen, da sie ganz dieselben Zersetzungsproducte liefern.

Es verdient auch noch bemerkt zu werden, dass die letztere Modification der Uramidodracylsäure auch entsteht, wenn man, in derselben Weise wie Menschutkin die Uramidobenzoësäure dargestellt hat, cyansaures Kali auf salzsaure Amidodracylsäure einwirken lässt.

Ich habe die Uramidodracylsäure vorzüglich aus dem Grunde dargestellt, um daraus, nach der in meiner Abhandlung „Ueber die Abkömmlinge der Uramidobenzoësäure" erwähnten Methoden, neue isomere Diamidobenzoësäuren etc. zu erhalten. In wie weit ich in dieser Beziehung erfolgreich gewesen bin, werde ich mir in einer nachfolgenden Notiz mitzutheilen erlauben.

Carboxamidodracylsäure.

$$C_{15}H_{12}N_2O_5 = \begin{matrix} C_7H_5H \\ (CO) \\ C_7H_5H \end{matrix} \Big\} \begin{matrix} N\,O_2 \\ \\ N\,O_2 \end{matrix}$$

Diese zweite bei der Einwirkung von Harnstoff auf Amidodracylsäure entstehende Säure zeigt die grösste Aehnlichkeit mit der ihr isomeren Carboxamidobenzoësäure. Sie krystallisirt, wie die letztere, in sehr kleinen Nädelchen, welche in allen neutralen Lösungsmitteln ebenfalls fast ganz unlöslich sind. Ihr Bariumsalz wird in weissen krystallinischen Körnern abgeschieden, wenn man die verdünnte ammoniakalische Lösung der Säure mit Chlorbarium versetzt. Es enthält kein Krystallwasser

Digitized by Google

und ist nach der Formel $(C_{15}H_{10}N_2O_5)Ba$ zusammengesetzt. Das Silbersalz ist ein weisser amorpher Niederschlag.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich auch noch anführen, dass es mir nicht gelungen ist, nach der angegebenen Methode auch die Anthranilsäure in eine entsprechende Uramidosäure überzuführen, noch konnte ich auf diese Weise daraus eine der Carboxamidobenzoësäure und Carboxamidodracylsäure isomere Säure erhalten. Wird nämlich Harnstoff mit Anthranilsäure zusammengeschmolzen, so findet folgende Reaction statt:

$$C_7H_7NO_2 + COH_4N_2 = C_8H_6N_2O_2 + NH_3 + H_2O.$$

Ich habe auf diese Umsetzung früher schon einmal kurz aufmerksam gemacht[1]) und angegeben, dass die dabei entstehende Verbindung $C_8H_6N_2O_2$ identisch sei mit derjenigen, welche sich bildet, wenn man den, durch Einwirkung von Cyan auf eine alkoholische Lösung von Anthranilsäure erhaltenen Aether $C_7H_5(CN)NO.(C_2H_5)O$, mit Salzsäure zersetzt.

Um die der Anthranilsäure entsprechende Uramidosäure zu gewinnen, war noch die Einwirkung von cyansaurem Kali auf salzsaure Anthranilsäure zu versuchen. Ich habe diesen Versuch angestellt und dabei eine in weissen, sehr kleinen Nädelchen krystallisirende Säure erhalten, welche die gewünschte Verbindung zu sein scheint. Erst später gedenke ich Näheres darüber zu berichten.

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1869, 418.

Digitized by Google

Untersuchungen über „ungeformte Fermente“ und ihre Wirkungen;

von

Dr. med. **G. Hüfner.**

Erste Abhandlung.

Unter allen bekannten Erscheinungen aus der Biologie giebt es kaum eine, die für die allgemeine Chemie von hervorragenderem Interesse wäre, als die, dass die ausserordentlichen chemischen Leistungen, die sich im Innern der Organismen vollziehen, ohne Aufwand der gewaltsamen Mittel zu Stande kommen, die uns im Laboratorium zur Ausführung selbst der gewöhnlichsten Operationen nothwendig sind. Nicht die Mannigfaltigkeit und Vielartigkeit, auch nicht die chemische Bauart und das oft erstaunlich hohe Molekulargewicht der den Thierkörper zusammensetzenden Materien vermögen so sehr die wissenschaftliche Forschbegier zu reizen, wie die eigenthümliche Art der während des Lebens an diesem Materiale ablaufenden Veränderungen, wie das Gemeinsame in den Ursachen dieser Veränderungen und namentlich das bei mechanischen Processen beinahe als Regel geltende, günstige, aber nur scheinbare Missverhältniss zwischen der Summe der im einzelnen Falle aufgewandten Kraft und der Grösse des dadurch erzielten Effectes.

Atmosphärischer Sauerstoff, in den Kreislauf aufgenommen, oxydirt schon bei Bluttemperatur eine Reihe verbrennlicher Moleküle; und von Spuren einer im Speichel- und Pankreassecrete enthaltenen Substanz sehen wir bei ebenso niedriger Temperatur allmählich wie durch blossen Anstoss ausserordentliche Quantitäten von Stärke in Zucker verwandelt.

Bei den höheren, d. h. complicirteren Organismen finden wir, wie die mechanischen, so auch die chemischen Leistungen jede meist einem besondern Organe übertragen.

Digitized by Google

Um so mehr muss man über die chemische Arbeit der einfachsten Organismen erstaunen, bei denen, wie z. B. bei der Hefe, schon eine einzelne Zelle nach Zerlegung eines bestimmten Materials aus dessen getrennten Bestandtheilen die mannigfachsten neuen Combinationen zusammensetzt.

Welches sind nun, müssen wir fragen, die mächtigen chemischen Kräfte, mit denen diese Zelle begabt ist? Sind es überhaupt chemische Kräfte im gewöhnlichen Sinne, oder sind noch andersartige Resultirende im Spiele, die aus der eigenthümlichen Anordnung der Materie zu dem hervorgehen, was man „organisirtes" Gebilde nennt? Sind es vielleicht nur Kräfte der letzteren Art?

Die ausgedehnten und sorgfältigen Untersuchungen Pasteur's über das Vorkommen organisirter Keime in der Atmosphäre, seine Versuche über Alkohol-, Essig-, Buttersäure- und andere Gährungen haben es wahrscheinlich gemacht, dass eine Reihe sogenannter Gährungen mit ihren spezifischen Producten nichts sind als die Verlaufsbilder vom Stoffwechsel einer Reihe verschiedener mikroskopischer Organismen. — Aber man ist weiter gegangen. Man hat selbst in den durch „todte Materie" bedingten Zersetzungsprocessen eiweissartiger Stoffe nur die Lebensäusserungen niederer Organismen erblickt und es geradezu als ein Dogma proclamirt, dass kein sogenannter Gährungsvorgang eintreten und ablaufen könne ohne die Gegenwart und die Weiterentwicklung „organisirter" Materie.

Auf solche Weise hat man noch einmal die Schranke errichtet, welche das Reich der organischen von dem der unorganischen Natur für immer scheiden und die Unterordnung anorganisch- und organisch-chemischer Vorgänge unter einerlei Gesichtspunkt verhindern soll. Und in der That, hätten die Verkündiger jenes Dogmas Recht, so wären auch heute wiederum die Hoffnungen des Chemikers auf die Begreiflichkeit der in Rede stehenden Phänomene auf lange Zeit hinaus vernichtet; da eine Erforschung jener hypothetischen, aus der jedesmaligen Form des „Organisirten" resultirenden Kräfte, die, sofern sie nur

Digitized by Google

in unmessbar kleinen Entfernungen wirkten, wenn nicht als elektrische, immer wieder als chemische betrachtet werden müssten, nur Hand in Hand mit der fortschreitenden Einsicht in das eigenthümliche molekulare oder atomistische Gefüge dessen möglich wäre, was man eben als „organisirt" bezeichnet.

Allein glücklicherweise ist jene Lehre eben blos ein Dogma, das nur auf eine einzige der physiologischen Beobachtungsreihen, auf solche über „geformte" Fermente, gegründet ist; bei dessen Aufstellung dagegen diejenigen Thatsachen völlig unberücksichtigt gelassen sind, welche theils vor, theils zur Zeit von Pasteur's Untersuchungen die Physiologie über die Existenz und die Leistungen „ungeformter" Fermente zu Tage gefördert hat.

Gerade diese Thatsachen aber berechtigen uns zu der Hoffnung, dass eine Einsicht in das Zustandekommen und den Verlauf gährungsartiger Zersetzungen auch ohne die Zuhülfenahme jener noch unbekannten Kräfte möglich ist, und befestigen unsere Ueberzeugung, dass vielmehr alle derartigen Erscheinungen, ebenso gut wie die katalytischen Zersetzungen der unorganischen Chemie, gerade dann begreiflich werden, wenn wir annehmen, dass in ihnen dieselben chemischen Verwandtschaftskräfte, nach denselben Gesetzen, thätig sind, wie bei allen bekannten chemischen Processen. Seit zuerst Leuchs die diastatische Wirkung des Speichels und seit Eberle gefunden hatte, dass kräftig wirkender Magensaft sich auch künstlich bereiten lässt, ist es unausgesetzt das Bestreben der Physiologen gewesen, alle einzelnen, den ganzen Process der Verdauung bildenden Vorgänge lediglich vom rein chemischen Standpunkte zu betrachten, ein Zurückgreifen aber auf etwaige geheimnissvolle „vitale" Einflüsse ein für alle Mal zu verbannen.

Schon kurz nach Eberle's „glänzender Entdeckung" stellten Johannes Müller und Th. Schwann[1]) über

[1]) Müller, Archiv für Anat., Physiol. u. wissensch. Medic. 36, 66 ff.

Digitized by Google

die künstliche Magenverdauung eine Reihe dieses bezweckender Versuche an; aber namentlich der letztere setzt sich in einer besondern Arbeit[1]) bereits in den klarsten Worten die Aufgabe vor, zu untersuchen, ob er es bei diesem Processe mit einer nach Art des Platinmohrs katalytisch wirkenden Substanz (einem Verdauungsprincip), oder mit einer solchen zu thun habe, die, indem sie auf die Eiweisskörper zersetzend wirke, selbst gleichfalls Veränderungen erleide und allmählich verbraucht werde. Auch nur von dem leisesten Gedanken, dass etwas „Organisirtes" hier wirksam sei, ist bei Schwann schon keine Rede.

Schwann's Versuchsresultate sind bekannt. Er fand vor Allem, dass nur Spuren des Verdauungsprincips nöthig sind, um sehr erhebliche Mengen festen Eiweisses, unter Beihülfe von Salzsäure, zu verdauen. Das Verdauungsprincip selbst konnte er nur unvollständig, mit Hülfe von Fällungsmitteln, isoliren. Dieses vollkommen zu können und mit dem reinen Körper zu arbeiten, ist aber gerade bei Versuchen wichtig, deren Zweck die Entscheidung physikalisch-chemischer Fragen ist; ganz abgesehen von dem hohen Interesse, das die Kenntniss des reinen Körpers an sich und etwaige Andeutungen über seine Bildung und Abstammung beanspruchen müssen, welche seine chemische Untersuchung verspricht.

Deshalb sind denn auch, wie bekannt, wiederholt Versuche gemacht worden, nicht allein die wirksame Substanz des Magensaftes, sondern auch diejenigen anderer Verdauungssäfte zu isoliren, sie als besondere Individuen darzustellen. Allein bei dem gänzlichen Mangel an vergleichbaren Analysen ist es völlig unmöglich, sich ein Urtheil über den Werth der Darstellungsmethoden zu bilden, die von den einzelnen Forschern befolgt wurden, oder über den Grad der Reinheit, welchen die verschiedenen Präparate besassen. Carl Schmidt's[2]) Analyse

[1]) Archiv f. Anat., Physiol. u. wissensch. Med. **36**, 90 ff.

[2]) v. Gorup-Besanez, Lehrb. der physiolog. Chemie, 1867, S. 454.

Digitized by Google

aber eines von ihm dargestellten Pepsins muss sogar aus Gründen, die sich aus dem Folgenden ergeben werden, den Verdacht erwecken, dass er vielmehr einen mit Fermentspuren verunreinigten Eiweisskörper als reines Pepsin verbrannt habe.

Erst seit v. Wittich's[1]) in neuester Zeit gemachter Entdeckung kennen wir im Glycerin ein specifisches Lösungsmittel für Fermente, dessen Besitz aus zweierlei Gründen wahrhaft unschätzbar ist. Nicht nur, dass es uns in den Stand setzt, die gesuchten Körper leicht und in grösseren Mengen zu gewinnen, vermag es auch den gelösten Fermenten jahrelang ihre Integrität und volle Wirksamkeit zu bewahren.

Ich habe, ermuthigt durch v. Wittich's Angaben, sein Verfahren benutzt, um einige fermentirend wirkende Präparate darzustellen. Ich that dies zunächst in der Absicht, die Methode selbst durch vergleichende Analysen der mittelst ihrer gewonnenen Präparate auf ihre Zuverlässigkeit zu prüfen; sodann aber auch in der Hoffnung, in der That etwas über die elementare Zusammensetzung der wirksamen Substanzen zu erfahren. Als Erfüllung des kühnsten meiner Wünsche erschien es mir, wenn es gelingen sollte, die Individualität der einzelnen festzustellen; ich sage des „kühnsten", weil ich bei der Unfähigkeit aller derartigen Körper, zu krystallisiren, und bei der von Liebig allen specifischen Fermenten zugeschriebenen grossen Veränderlichkeit, einer Eigenschaft, auf welche der berühmte Chemiker sogar einst seine Theorie der Gährung gründete, meine Erwartungen in dieser Hinsicht von vornherein nicht eben sehr hoch spannte.

Gelang dieses letztere vorläufig nur einiger Maassen, so hatte ich mir vorgenommen, auch die Wirkungen der einzelnen, namentlich animalischen Fermente, sowie die Bedingungen und Gesetze für ihre Wirksamkeit zu studiren. Die dabei erhaltenen Resultate hoffte ich endlich zur Prüfung der Hypothesen zu verwerthen,

[1]) Pflüger's Archiv 2, 193—199.

Digitized by Google

die man bisher über die Natur der Fermente im Allgemeinen und über das Zustandekommen ihrer eigenthümlichen Wirkungen geäussert hat.

Ueber das aus dem Pankreas darstellbare wirksame Präparat.

Um aus irgend einem fermenthaltigen Organe das Ferment rein zu gewinnen, soll man bekanntlich nach v. Wittich[1]) das Organ sorgfältig von Blut befreien, alsdann es möglichst zerkleinert auf längere Zeit in absoluten Alkohol einlegen, und endlich, nach Entfernung des Alkohols, in Glycerin. Das Einlegen in Alkohol geschieht theils zur Entwässerung, theils zur Coagulation von löslichem Eiweiss. Erst nach mehrtägiger Einwirkung auf das drüsige Gewebe soll das Glycerin filtrirt und aus dem Filtrate durch Zusatz von Alkohol die Substanz pulverförmig gefällt werden. Solche pulverförmige Präparate sind indess immer noch eiweisshaltig. Diese unliebsame Beimengung lasse sich aber entfernen, wenn man das trockene Pulver abermals in Glycerin bringe und später das neue Extract in gleicher Weise wie zuerst mit Alkohol versetze. Die nun entstehende Fällung enthalte „kaum noch Spuren von Eiweiss".

Ich habe mir aus dem glycerinigen Extracte mehrerer Ochsenpankreas zunächst das erste Präparat in reichlicher Menge dargestellt. Dasselbe war in der That schneeweiss und pulverförmig, dazu völlig amorph; erwies sich bei der Verbrennung als schwefel- und stickstoffhaltig, hinterliess aber zugleich einen unorganischen Rückstand, enthaltend etwas Chlornatrium und phosphorsaure Magnesia.

Gekochte Stärke war es im Stande, in kürzester Zeit bei Zimmertemperatur in Zucker umzuwandeln; aber auch Fibrinflocken, gekochte wie rohe, wurden von ihm bei 30° allmählich angefressen und am Ende völlig verdaut. — Liess ich endlich einige Körnchen der Substanz mit Wasser und ein paar Tropfen neutralen Olivenöls während einer

[1]) Pflüger's Archiv **2**, 197; ferner **3**, 339—352.

Digitized by Google

Nacht bei 40° zusammenstehen, so zeigte das durchgeschüttelte Gemisch am Morgen eine entschieden saure Reaction.

Ich war über diese mehr als specifische Befähigung des Präparats durchaus nicht erstaunt.

Wenn in der That das Glycerin ein allgemeines Lösungsmittel für ungeformte Fermente ist und v. Wittich's Verfahren eine allgemeine Methode zu ihrer Isolirung, so müsste man erwarten, dass dem Pankreas mit Hülfe desselben auch alle diejenigen Körper entzogen werden könnten, deren Existenz und Anwesenheit in seinem Secrete man gewöhnlich zur Erklärung der verschiedenen Wirkungen des letztern voraussetzt.

Ein pulverförmiges Präparat, nach v. Wittich's Verfahren aus ihm gewonnen, müsste folglich auch alle die Fähigkeiten besitzen, die sonst dem frischen Secrete eigenthümlich sind. Es müsste also nicht nur im Stande sein, Stärke in Zucker umzuwandeln, sondern auch neutrale Fette zu zerlegen in freie Fettsäuren und Glycerin, und endlich Fibrin zu verdauen unter Bildung von Leucin, Tyrosin, sogenannten Peptonen und andern unbekannten Producten.[1]) Es war aber zu untersuchen, ob ein solches Präparat ein Gemenge aus drei wirklich verschiedenen Körpern, oder nur ein einziges Individuum vorstellt, das dann aber jene drei Fähigkeiten zugleich besitzen muss.

Bei der bisher üblichen Vorstellungsweise von der specifischen Begabung der Fermente würde die erste Annahme die wahrscheinlichere sein; doch wäre auch die zweite mit unserer jetzigen Einsicht in chemische Vorgänge durchaus nicht unvereinbar.[2])

---

[1]) Ich habe jederzeit, auch wenn das feingehackte Pankreas mehrere Tage lang in absolutem Alkohol gelegen, bevor es in Glycerin gebracht wurde, ein Präparat erhalten, welches neben der diastatischen auch fibrinverdauende Kraft besass; entgegen dem Befunde v. Wittich's (Pflüger's Archiv 2, 198), welcher nach vorausgegangener Behandlung des Pankreas mit Alkohol, nur ein diastatisch wirkendes Präparat aus dem Glycerinauszuge fällen konnte.

[2]) In der Voraussetzung, dass, worauf L. Hermann hingedeutet,

Digitized by Google

Die Lösung einer derartigen Aufgabe lässt sich auf zweierlei Wegen anstreben. Der nächstliegende Weg scheint der, zu versuchen, ob sich das Ganze nicht auf irgend eine Weise in die einzelnen specifisch wirksamen Constituenten zerlegen lässt; und dazu empfiehlt sich das Probiren von allerlei Lösungs- und Fällungsmitteln. Allein man ist bei solchem Beginnen zu sehr dem Zufalle anheimgegeben, und nur ein positiver Fund kann Einen überzeugen, ob die Annahme, deren Richtigkeit man bei diesem Verfahren voraussetzte, auch wirklich richtig war.

Ich habe es vorgezogen, der Entscheidung jener Frage ohne Weiteres durch eine Vergleichung der analytischen Resultate nahe zu rücken, welche ich von einer Reihe verschiedener Darstellungen erhielt.

Ich ging dabei von folgender Ueberlegung aus. Wenn das vorliegende Präparat nur ein Gemenge verschiedener Substanzen ist, so ist kein Grund einzusehen, weshalb das Verhältniss der Mengen, in welchen die einzelnen Bestandtheile darin vertreten sind, bei allen verschiedenen Darstellungen genau dasselbe bleiben sollte. Vielmehr darf man desto eher das Gegentheil erwarten, von je verschiedenern Individuen die zu den einzelnen Darstellungen verwandten Drüsen entnommen wurden und in je verschiedenern Verdauungs- und Ernährungszuständen die einzelnen Thiere in dem Momente, wo sie geschlachtet wurden, sich befanden.

Sind nun die einzelnen Fermente, aus denen das Gemenge besteht, wie höchst wahrscheinlich, selbst verschieden

---

vielleicht auch die Zuckerbildung auf einer Umsetzung zwischen Wasser- und Stärkemolekülen beruhe, kann man annehmen, dass dasselbe Ferment, welches Stärke in Zucker verwandelt, insofern es im Stande ist, eine bestimmte Dissociation der Wassermoleküle (in OH + H) zu befördern, auch bis zu einem gewissen Grade vermögen wird, eine Reihe anderer Zersetzungen hervorzurufen, wenn diese nur alle mit Wasserzersetzung verlaufen. Ich sage nur „bis zu einem gewissen Grade", weil auch noch die Qualität der Bestandtheile in Frage kommt, in welche sich das Object zerlegen und deren jeder sich mit einem der ungleichen Glieder des Wassermoleküls verbinden soll.

Digitized by Google

chemisch zusammengesetzt, so wird sich ein Wechsel in ihrem Mengenverhältniss sogleich in den Procentzahlen der Analysen äussern, welche man von den bei den verschiedenen Darstellungen erhaltenen Präparaten ausführt. Umgekehrt wird die Wahrscheinlichkeit, dass man es nur mit einer einzigen Substanz zu thun hat, grösser und grösser werden, je mehr verschiedene Analysen und je schärfer sie in ihren Resultaten übereinstimmen; man müsste denn annehmen, dass unter all' den angedeuteten verschiedenen Bedingungen immer ein gleich zusammengesetztes Gemenge der einzelnen Fermente geliefert werde, welche letztere Annahme aber offenbar nicht den Grad von Wahrscheinlichkeit besitzt, wie jene erste.

Natürlich musste schon die gleichzeitige Anwesenheit von Phosphorsäure und Chlor im anorganischen Rückstande des einen Präparates, das ich gerade untersuchte, den Verdacht erwecken, dass in dem letzteren durchaus nur ein Gemenge aus organischem und anorganischem Materiale vor mir lag. Nichtsdestoweniger stellte ich doch Elementaranalysen von einigen bei den verschiedenen Darstellungen gewonnenen Präparaten an. Ich erhielt dabei folgende Resultate:

1) 0,4203 über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und im Sauerstoffstrom 0,6228 CO_2 und 0,2459 H_2O.
2) 0,2761 derselben Substanz gaben 0,4215 CO_2 und 0,1725 H_2O.
3) 0,1832 derselben gaben nach der Verbrennung mit Natronkalk und darauf folgendem Glühen des gebildeten Platinsalmiaks 0,1734 Pt, entsprechend 0,0244 N.

---

4) 0,2309 eines neuen Präparats gaben 0,3408 CO_2 und 0,1347 H_2O.

---

5) 0,1199 eines dritten Präparats lieferten 0,1826 CO_2 und 0,0752 H_2O.

---

6) 0,1735 eines vierten Präparats gaben 0,2608 CO_2 u. 0,1072 H_2O.
7) 0,1693 derselben Substanz gaben, mit Kupferoxyd bei vorgelegtem blanken Kupfer geglüht, 19,4 Cc. N. bei 9,0° und 757,7 Mm. Druck.
8) 1,4113 derselben lieferten 0,1161 Asche.

Digitized by Google

In Procenten:

		I.			II.	III.	IV.		
C	=	40,42	40,64	—	40,27	41,53	40,9	—	—
H	=	6,49	6,95	—	6,45	6,92	6,85	—	—
N	=	—	—	13,32	—	—	—	13,64	—
S, O	=	—	—	—	—	—	—	—	—
Asche	=	—	—	—	—	—	—	—	8,22

Kann auch der Grad der Uebereinstimmung, den diese Zahlen zeigen, chemisch um so weniger befriedigen, als wir es hier mit Substanzen von dem hohen Molekulargewichte eiweissartiger Körper zu thun haben, bei denen schon Differenzen von einem Zehntel auf die Gestaltung der empirischen Formel einen wesentlicheren Einfluss üben, als oft Differenzen von mehreren Zehnteln bei einfachen Körpern mit kleinem Molekül, so ist dieser Befund doch nicht zu verachten.

Denn erstens bleibt es physiologisch interessant zu sehen, wie die Pankreasdrüse auch bei verschiedenen Individuen, die sich gewiss nicht in ganz denselben Ernährungszuständen befinden, wenn sie nur zu einerlei Thierspecies gehören, dieses immerhin sehr annähernd gleich zusammengesetzte Gemenge in Glycerin löslicher Substanzen liefert; sodann aber deutet die Art der Uebereinstimmung obiger Procentzahlen darauf hin, dass entweder eine Substanz in dem vorliegenden Gemenge der Masse nach überwiegt und dass nur durch deren Verunreinigung mit geringen wechselnden Quantitäten anderer Stoffe die vorhandenen Abweichungen bedingt werden, oder darauf, dass, wenn in der That zwei oder mehrere organische Stoffe in gleichen oder nahezu gleichen Mengen darin vertreten sind, dieselben in ihrer elementaren Zusammensetzung nicht sehr bedeutend von einander abweichen.

Digerirt man die trockene pulverförmige Masse von Neuem mit reinem Glycerin, so bedarf es längeren Stehens und oft wiederholten Schüttelns, ehe erhebliche Quantitäten des Pulvers sich wieder auflösen. Bemerkenswerth ist die

Digitized by Google

ausserordentlich geringe Verfärbung, welche das Glycerin dabei erleidet, im Gegensatze zu der stark gelben, selbst braunen Farbe, welche dem ursprünglichen Extracte jederzeit eigen ist.

Das Wiederausfällen des Pulvers aus dieser zweiten Lösung geschah mit Alkohol von 96 p.C., dem etwas Aether zugefügt worden.

Anstatt aber die ganze Glycerinlösung auf ein Mal mit einem Ueberschusse dieses Mittels zu versetzen, fand ich es nach mehreren Darstellungen räthlich, vielmehr die Glycerinlösung tropfenweise in einen hohen mit Alkohol gefüllten Cylinder einfallen zu lassen. So bildete sich aus jedem einfallenden Tropfen zunächst ein Ring, der beim Passiren der langen Alkoholsäule allmählich trüb, dann weisslich wurde und sich endlich flockig oder in Lamellenform am Boden absetzte. War das Ausfällen beendigt, so blieb der Niederschlag stets noch 1—2 Tage lang unter Alkohol und Aether. Dadurch wurde er so grobpulverig, dass er sauber und leicht mit Bunsen's Filtrirpumpe von der Flüssigkeit getrennt werden konnte. War endlich durch öfteres Auswaschen mit Alkohol und Aether alles etwa anhaftende Glycerin entfernt, so blieb auf dem Filter eine Masse zurück, die schon nach kurzem Stehen an der Luft oder über Schwefelsäure zu weissen bröcklichen Stücken eintrocknete, welche sich dann ohne Mühe zu einem ausserordentlich leichten Pulver zerreiben liessen.

Irgend eine bestimmte Form, ein charakteristisches Gefüge, das auf eine Organisation hätte schliessen lassen, war an den kleinsten Pulvertheilchen selbst bei starker Vergrösserung nicht wahrzunehmen.

Auch dieses zwei Mal gefällte Präparat gab beim Verbrennen Asche, war schwefel- und stickstoffhaltig und war derselben Wirkungen fähig, wie das zuerst beschriebene.

Es ist hierbei zu bemerken, dass, wenn man nicht das eben angegebene Verfahren benutzt, sondern mit Alkohol in der gewöhnlichen Weise fällt, man allerdings sogleich

Digitized by Google

einen äusserst feinflockigen Niederschlag erhält. Derselbe bäckt aber nach dem Filtriren leicht zu einer pflasterartigen Masse zusammen, die später beim Trocknen anstatt locker, weiss und undurchsichtig, vielmehr hornartig spröd, gelb bis braun und an den Kanten durchscheinend wird.

Das pulverförmige Präparat ist nicht hygroskopisch und erleidet auch nach längerem Erwärmen auf 100° keinen Gewichtsverlust. Ebenso wenig verliert es bei dieser Temperatur seine Wirksamkeit.

Bei der Analyse von Präparaten verschiedener Darstellungen ergaben sich folgende Resultate:

1) 0,1602 der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,2542 CO_2 und 0,0984 H_2O.
2) 0,2676 derselben gaben 0,4227 CO_2 und 0,1565 H_2O.
3) 0,2030 davon gaben, mit Kupferoxyd bei vorgelegtem blanken Kupfer geglüht, 23,5 Cc. N bei 7,0° und 751,2 Mm. Druck.

---

4) 0,2108 eines neuen Präparates lieferten bei der Verbrennung 0,3369 CO_2 und 0,1280 H_2O.
5) 0,1599 davon gaben, mit Kupferoxyd bei vorgelegtem blanken Kupfer geglüht, 19,0 Cc. N bei 10,0° und 752,6 Mm. Druck.
6) 0,5786 derselben Substanz gaben mit Kali und Salpeter in einer geräumigen Silberschaale geschmolzen, dann gelöst und mit Chlorbarium gefällt 0,0368 SO_4Ba.
7) 0,5156 hinterliessen in einem Porzellantiegel 0,0363 Asche.

Die Asche enthielt jetzt weder Phosphorsäure noch Chlor, als Basis beinahe ausschliesslich Natron. Magnesia war nur in Spuren vorhanden. Die Abwesenheit etwaiger Erden wurde spectroskopisch erwiesen. Da es leicht möglich war, dass die ursprüngliche Substanz dennoch Phosphorsäure enthalten, dass aber die letztere während der Verkohlung reducirt und der freie Phosphor verflüchtigt worden war, so wurden, wie zum Zweck der Schwefelbestimmung, 0,5570 der Substanz mit Kali und Salpeter geschmolzen, die Schmelze gelöst und auf Phosphorsäure geprüft. Es wurde keine gefunden.

In Procenten:

		I.			II.			
C	=	43,25	43,09	—	43,59	—	—	—
H	=	6,80	6,50	—	6,73	—	—	—
N	=	—	—	13,80	—	14,00	—	—
S	=	—	—	—	—	—	0,88	—
O	=	—	—	—	—	—	—	—
Asche	=	—	—	—	—	—	—	7,04

Digitized by Google

Man sieht aus dem Vergleiche der vom rohen mit den vom gereinigten Präparate erhaltenen Procentzahlen, dass sich die Aschenmenge im zweiten Falle vermindert hat. Diese Verminderung des Aschengehalts kann aber die Unterschiede in den Procentzahlen des Kohlenstoffs allein nicht erklären. Es scheint auch die organische Masse in ihrer Zusammensetzung eine Aenderung erfahren zu haben.

Das Pulver löst sich übrigens langsam in Wasser; doch gleichen die Reactionen der wässrigen Lösung denen von Eiweisslösungen auffallend. Vor allen Dingen zeigt die wässrige ebenso wie die glycerinige Lösung Gerinnung beim Kochen. Neutrales essigsaures Blei, salpetersaures Quecksilberoxyd, Quecksilberchlorid und salpetersaures Silberoxyd geben damit weisse voluminöse Niederschläge. Ferrocyankalium mit Essigsäure erzeugt Anfangs eine schwache Trübung; später setzt sich ein flockiger Niederschlag ab. Dasselbe thut Jodkalium-Jodquecksilber in essigsaurer Lösung. Gerbsäure giebt sogleich einen Niederschlag. Mit concentrirter Salpetersäure gekocht färbt sich der Körper intensiv gelb und nach darauf folgendem Zusatze von Ammoniak tief orange. Nach Kochen mit Natronlauge und Zusatz weniger Tropfen Kupfervitriollösung wird die Flüssigkeit violett, und Millon'sches Reagens giebt damit die bekannte rothe Färbung.

Die einzige auffallende Verschiedenheit, welche zwischen dem Verhalten unseres Präparats und demjenigen des mit Alkohol gefällten Eiweisses besteht, ist des ersteren Wiederlöslichkeit in destillirtem Wasser.

Die Hoffnung, Näheres über die chemische Beschaffenheit des Körpers, über seine Verwandtschaft mit dem Eiweiss, und über den Zusammenhang seiner specifischen Befähigung mit dem Bau seines Moleküls erfahren zu können, knüpft sich an die Erscheinung der Gerinnung an, insofern nämlich mit dem Eintritte der Gerinnung sowohl die fibrinverdauende, als auch die diastatische und fettzersetzende Wirkung desselben aufhört.

Digitized by Google

Erhitzt man die glycerinige Lösung, der man zum Zwecke der Verdünnung etwas destillirtes Wasser zugefügt hat, allmählich bis 70°, so wird sie trüb und es tritt Gerinnung ein. Feine Flocken scheiden sich aus, die man bequem auf dem Filter sammeln kann. Aus dem Filtrat von diesen fällt überschüssiger starker Alkohol eine zweite Substanz, die, Anfangs wahrscheinlich infolge Wassergehalts oft harzig, erst nach tagelangem Stehen unter Alkohol krümlig wird.

Jenes flockige Gerinnsel wird erst mit Wasser vom überschüssigen Glycerin, dann mit Alkohol vom Wasser befreit und endlich im Vacuum getrocknet. Es bildet im trocknen Zustande graue bröckliche Massen, die man zu einem grauweissen Pulver zerreiben kann.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

1) 0,5657 der Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,9823 CO_2 und 0,3697 H_2O.
2) 0,2452 derselben mit Kupferoxyd bei vorgelegtem blanken Kupfer geglüht gaben 31,5 Cc. N bei 9,5° Temperatur und 746,3 Mm. Druck.
3) 0,1507 hinterliessen nach dem Glühen in einem Porzellantiegel 0,0004 Asche.

In Procenten:

C	=	47,36
H	=	7,24
N	=	15,05
S, O	=	30,09
Asche	=	0,26
		100,00.

Wesentlich verschieden in der elementaren Zusammensetzung war die andere Substanz, die sich aus dem Filtrate durch Alkohol ausfällen liess.

1) 0,2509 des über Schwefelsäure getrockneten Pulvers gaben 0,3702 CO_2 und 0,1742 H_2O.
2) 0,1019 desselben Präparates gaben 8,5 Cc. N bei 17,0° Temperatur und 758,0 Mm. Druck.
3) 1,3784 davon, mit Kali und Salpeter geschmolzen, gelöst und mit Chlorbarium gefällt, gaben 0,0713 SO_4Ba.
4) 0,2808 hinterliessen 0,0277 Asche.

Digitized by Google

In Procenten:

C	=	40,25
H	=	7,69
N	=	9,60
S	=	0,71
O	=	—
Asche	=	9,86

Von den beiden in ihrer elementaren Zusammensetzung sowohl von einander als von der oben beschriebenen Substanz abweichenden Massen besitzt keine mehr irgend welche specifische Befähigung, und so ist es in der That nicht unwahrscheinlich, dass beide nicht etwa die nunmehr getrennten Bestandtheile eines vorher bestandenen Gemenges, sondern vielmehr Zersetzungsproducte eines und desselben grösseren Moleküls sind, des Fermentmoleküls (oder mehrerer solcher), welches sich beim Erhitzen in der wässrig-glycerinigen Lösung zersetzt, und dessen Bestandtheile sich vielleicht mit Bestandtheilen der letzteren zu neuen Körpern verbinden. Diese Vermuthung gewinnt an Bedeutung, wenn man erwägt, dass eine Temperatur von 100° die Substanz nicht wirkungsunfähig macht, wofern dieselbe ganz trocken ist.

Es liegt also vielleicht einer der zahlreichen Fälle chemischer Umsetzung vor, denen z. B. Benzoësäure und Glykokoll ihre Entstehung aus Hippursäure und Wasser, oder neutrale Fette ihre Bildung aus freien Fettsäuren und Glycerin verdanken. Im ersten Falle wird ein Wassermolekül gleichzeitig mit der Hippursäure zerlegt und aus den vier verschiedenen Molekülbestandtheilen werden Glykokoll und Benzoësäure zusammengesetzt. Im zweiten werden erst 1 Molekül Glycerin und 3 Moleküle Fettsäure in 10, darunter drei Mal drei gleichartige Bestandtheile zerrissen und sodann aus diesen 1 Molekül neutrales Fett und 3 Moleküle Wasser neu gebildet.

In unserm Falle also könnte vielleicht durch eine derartige ähnliche Umsetzung ein in Glycerin und Wasser löslicher und ein in dieser Mischung unlöslicher Körper (oder auch jedes Mal mehrere solcher) entstanden sein.

Digitized by Google

Jedenfalls ist vor der Hand so viel wahrscheinlich, dass überhaupt eine Umsetzung Statt gefunden hat.

Die Thatsache, dass der pankreatische Saft eine organische Substanz enthält, die beim Erhitzen der Lösung „theilweise gerinnt", war schon Bidder und Schmidt[1]) bekannt. Die Vermuthung aber, dass eine derartige Gerinnung nicht etwas der blossen Coagulation[2]) von Eiweisskörpern Analoges, sondern vielmehr ein Zeichen einer vor sich gegangenen Zersetzung ist, wurde zuerst von Buckland W. Bull[3]) in einer Arbeit, betitelt: „Einige Beobachtungen über Emulsin und dessen Zusammensetzung" ausgesprochen. In dieser Arbeit, die noch unter Liebig's Leitung im Giessener Laboratorium ausgeführt wurde, heisst es nämlich vom Emulsin: „Es ist klar, dass dieses keine einfache Coagulation, sondern eine Zersetzung ist und dass das Emulsin die Eigenschaft in der Hitze zu coaguliren, die ihm bis jetzt zugeschrieben

---

[1]) Bidder und Schmidt: Die Verdauungssäfte und der Stoffwechsel. Mitau u. Leipzig, 1852. S. 246.

[2]) Wenn hier von „Coagulation der Eiweisskörper" die Rede ist, so wird dabei immer nur an eine solche Aenderung des Aggregatzustandes gedacht, die durchaus mit keiner Aenderung in der elementaren Zusammensetzung der fraglichen Körper verbunden ist. Es fragt sich, ob eine solche Deutung des Coagulationsprocesses überhaupt zutrifft. Ich glaube vielmehr, wir haben alle Ursache zu vermuthen, dass auch die gewöhnliche Coagulation mit einer Aenderung des Molekulargewichts der genannten Körper zusammengeht; z. B. in der Weise, dass, wenn wir mit (R)′OH das gelöste Eiweiss bezeichnen, sich beim Erhitzen der Lösung immer je zwei solcher Moleküle zu einem einzigen unlöslichen zusammenschliessen unter Austritt eines Moleküls Wasser, gemäss der Gleichung $(R)'OH + (R)'OH = \left.\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\right\} O + H_2O$. Man kann sich den Process allerdings auch umgekehrt verlaufend denken. Für die erstere Annahme spräche nur die Coagulation bei Zusatz von absolutem Alkohol. Alkohol will Wasser entziehen. Er wird also dessen Neubildung vielmehr befördern, als dessen Verbrauch durch andere Processe, dem eigenen Anziehungsbestreben entgegen, unterstützen.

[3]) Ann. Chem. Pharm. **69**, 145—161.

Digitized by Google

wurde, nicht besitzt. Das Filtrat enthält zwei Zersetzungsproducte des Emulsins etc.“

Noch eine zweite Eigenschaft, welche das Emulsin mit dem Pankreasfermente gemein hat, ist von Bull a. a. O. S. 161. hervorgehoben worden. „Emulsin verliert seine Fähigkeit, das Amygdalin in Bittermandelöl und Blausäure zu zerlegen, wenn man seine Lösung der Kochhitze aussetzt, aber es behält diese Eigenschaft unverändert bei, wenn es trocken auf 100° erhitzt wird, auch wenn diese Temperatur einige Stunden andauert.“

Wie Emulsin und Pankreasferment, so verlieren bekanntlich auch Diastase und Pepsin alsbald unter Gerinnung ihre Wirksamkeit, wenn man ihre Lösungen auf 70° oder darüber erwärmt.

Wie die höheren und complicirteren, so werden höchst wahrscheinlich auch die einfachsten Organismen in ihren Leibern, sei es in den Hohlräumen von Zellen, sei es in deren Wandungen, Substanzen enthalten, die als Fermente, d. h. als mit katalytischen Kräften begabte Körper, wirksam sind, an deren ununterbrochenen Besitz und an deren stete Integrität und Wirksamkeit vielleicht das Leben jener einfachen Geschöpfe unzertrennlich geknüpft ist.

Wenn es sich nun mehr und mehr herausstellt, dass alle bisher bekannten animalischen zusammen mit den vegetabilischen Fermenten eine besondere, chemisch dadurch charakterisirte Gruppe von Körpern bilden, dass sie mit Wasser in Berührung schon bei Temperaturen um 70° unwirksam werden, während sie in trocknem Zustande eine solche von 100° unbeschadet ertragen, so gewinnt die Kenntniss der Bedingungen dieses Unwirksamwerdens, das genaue Studium des vermutheten chemischen Hergangs, physiologisch eine allgemeinere Bedeutung. Es eröffnet sich dadurch vielleicht ein Einblick in den ursächlichen Zusammenhang jener sonderbaren Erfahrungen über die Lebensfähigkeit gewisser niederer Organismen, welche wieder und immer wieder die Aufmerksamkeit von Zoologen

Digitized by Google

und Botanikern erweckt haben. Ich meine hier zunächst die in neuerer Zeit zahlreich wiederholten Versuche über die Lebensfähigkeit organischer Keime, von Bacterien und Vibrionen, und von allen derartigen Organismen, welche als „geformte Fermente“ wirken. Von den neuesten Arbeiten nenne ich nur diejenige Ferdinand Cohn's[1]), welcher z. B. findet, dass eine Temperatur von 80°, vielleicht schon von 75°, die Entwicklung von Bacterien in fäulnissfähigen Flüssigkeiten vollständig verhindert. Interessant ist ferner ein kurzes Referat über hierher gehörige ältere Untersuchungen, welches sich bei Humboldt[2]) findet. Ich erlaube mir hier aus diesem nur folgende Stelle herauszuheben: „Ein überaus sorgfältiger und erfahrener Beobachter, Doyère, zieht in dem Mémoire sur les Tardigrades et sur leur propriété de revenir à la vie (1842) aus seinen schönen Versuchen folgende Resultate: Räderthiere revivisciren, d. h. können vom bewegungslosen Zustande in den der Bewegung übergehen, wenn sie auch vorher bis 19,2° R. unter dem Gefrierpunkt erkältet oder bis 36° erwärmt worden sind. Sie bewahren die Eigenschaft scheinbar wieder belebt zu werden in trocknem Sande bis 56,4° Wärme; aber sie verlieren diese Eigenschaft und bleiben unerregbar, wenn sie in feuchtem Sande auch nur bis 44° erwärmt werden (Doyère S. 119). Eine 28tägige Austrocknung im luftleeren Barometer-Raume, selbst bei Anwendung von Chlorkalk oder Schwefelsäure (S. 130—133), hindert die Möglichkeit der sogenannten Wiederbelebung nicht.“

„Auch ohne Sand getrocknet (desséchés à nu), hat Doyère die Räderthiere langsam revivisciren sehen, was Spollanzani geleugnet (S. 117 und 129). „„Toute dessiccation faite à la température ordinaire pourrait souffrir des objections auxquelles l'emploi du vide sec n'eût peut-être pas complètement répondu: mais en voyant les

---

[1]) Ich citire hier nach einem Referate im „Naturforscher“ Jahrg. 5, 81.

[2]) Ansichten der Natur, Stuttgart u. Tübingen 1849. 2, 57 ff.

Digitized by Google

Tardigrades périr irrévocablement à une température de 44°, si leurs tissus sont pénétrés d'eau, tandis que desséchés ils supportent sans périr une chaleur qu'on peut évaluer à 96° R., on doit être disposé à admettre que la révivification n'a dans l'animal d'autre condition que l'intégrité de composition et de connexions organiques.""

Von Wichtigkeit ist namentlich die letztere Bemerkung, aus welcher hervorgeht, dass bereits Doyère durch seine Versuche auf die Vermuthung geführt worden ist, es möchte die Gegenwart des Wassers schon bei einer Temperatur von 44° R. neben dem mechanischen Gefüge (connexions organiques) wohl auch die chemische Zusammensetzung (composition) der die Rotiferenleiber bildenden Materie alterirt haben.

Ich behaupte nicht, dass die Zersetzung fermentartig wirkender Substanzen durch feuchte Hitze die einzige unter solcher Bedingung mögliche Todesursache für jene Geschöpfe sei; vielmehr mögen zahlreiche andere Stoffe, die vielleicht Bestandtheile des zarten jene Thierleiber mit constituirenden Protoplasmas sind, durch die gleiche Veranlassung zu Grunde gehen; ja auch die Gerinnung der Eiweisskörper kann dem Lebensprocesse jener Organismen ein plötzliches Ende machen.

Ich spreche nur die Hoffnung aus, dass das Studium des mit dem Verluste ihrer specifischen Wirksamkeit endenden Zersetzungsprocesses ungeformter Fermente uns zunächst einen Einblick verschaffen wird in den chemischen Hergang der ganzen Reihe analoger Erscheinungen.

Bemerkungen über die Verbreitung fibrinverdauender Fermente, sowie ihre muthmaassliche Abstammung.

Schon seit Claude Bernard[1]) wissen wir, dass das Vorkommen diastatischer, d. h. Stärke in Zucker umwandelnder, Fermente gar nicht an ein bestimmtes Organ gebunden ist. Dasselbe lehrten neuerdings die ausge-

[1]) Leçons de physiologie expérimentale. Paris 1856. 2, 376.

Digitized by Google

dehnten Versuche v. Wittich's[1]) und Lépine's.[2]) Weiter zeigte Brücke, dass das Wasserextract der Muskeln etwas Pepsin enthält. Unbekannt war noch die Thatsache, dass auch eiweissverdauende Fermente, die schon ohne Säurezusatz wirken, eine allgemeinere Verbreitung haben.

Das allgemeinere Vorkommen aller möglichen ungeformten Fermente im Thierkörper muss aber als eine einfache Vernunftforderung erscheinen; insofern überall da, wo wir die Erscheinung wiederholt sehen, dass ohne unsre gewaltsamen Agentien gewisse ausserordentliche Effecte erzielt werden, ähnliche oder dieselben Ersatzmittel als wirksam verwandt vorausgesetzt werden müssen, wie diejenigen sind, deren Vorhandensein in gewissen Organen des lebendigen Thieres wir bereits als Ursache solch' ausserordentlicher Wirkungen erkannt haben.

Nun ist bekannt, dass die beiden Körper Leucin und Tyrosin, die am constantesten auftretenden Zersetzungsproducte des Eiweisses, ausser im Pankreas noch in manchen andern Drüsen des Thierleibes gefunden worden sind; so in den Speicheldrüsen, in der Thymus und Thyreoidea, in den Lungen, der Leber, der Milz und anderen. Sollen wir annehmen, dass diese beiden Körper immer nur aus dem Darme resorbirt und vom Blut- oder Lymphstrome in jene Organe verschleppt worden seien?

Eiweiss wird ja nicht nur im Darme zersetzt. An jeder Stelle des Körpers, wo Eiweisskörper zur Gewebsbildung verwandt sind, müssen sie auch Zersetzungen erleiden. Jede Zelle ist ein kleines Laboratorium, ist der Schauplatz molekularer Bewegungen, der Heerd ebenso der Zersetzung wie der Neubildung von organischen Verbindungen. Warum also sollen jene beiden Körper nicht eben daselbst entstanden sein, wo man sie findet? — Sind sie dies aber, so ist es nicht ungereimt zu schliessen, dass sie auch ähnlichen oder denselben Zersetzungsprocessen

---

[1]) Pflüger's Archiv 3, 339—352.

[2]) Ber. d. Kön. Sächs. Gesellsch. d. Wissensch. 1870. 322—327.

Digitized by Google

ihren Ursprung verdanken, wie im Darme, und dass diese Zersetzungsprocesse durch dieselben Fermente hervorgerufen sind, wie dort.

In der That ist es mir bis jetzt gelungen nach v. Wittich's Verfahren auch aus den Speicheldrüsen und den Lungen Substanzen darzustellen, welche Fibrin verdauen, so gut wie der Fermentkörper des Pankreas. Ihr Verhalten ist auch darin dem des eben genannten analog, dass sie zugleich diastatische Kraft besitzen.

Beide Körper erhält man so weiss wie das Pulver des Pankreas, namentlich aber ist das aus den Speicheldrüsen des Schweines dargestellte Präparat, das wir vorläufig Ptyalin nennen wollen, dem Aussehen nach von jenem durchaus nicht zu unterscheiden.

Die Elementaranalyse letzterer Substanz lieferte mir folgende Resultate:

1) 0,1558, über Schwefelsäure getrocknet, gaben mit Kupferoxyd verbrannt, 0,2463 CO_2 und 0,1131 H_2O.
2) 0,1604 desgleichen gaben 0,2519 CO_2 und 0,1118 H_2O.
3) 0,1290 derselben gaben 13,0 Cc. N bei 11,0° Temperatur und 756,2 Mm. Druck.
4) 0,6558 hinterliessen 0,0401 anorganischen Rückstand (keine Phosphorsäure, kein Chlor, keine Magnesia, — aber Natron).

In Procenten:

	1.	2.	3.	4.
C =	43,13	42,83	—	—
H =	7,99	7,73	—	—
N =	—	—	11,86	—
S =	—	—	—	—
O =	—	—	—	—
Asche =	—	—	—	6,1

Das wirksame Präparat, welches Hr. Dr. med. Haudelin in meinem Laboratorium aus einer von Blut sehr sorgfältig befreiten Kalbslunge gewann, gab bei einer Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung folgende Zahlen:

0,1888 trockner Substanz lieferten 0,2981 CO_2 und 0,1143 H_2O.

Dagegen gaben 0,2641 eines von einer zweiten Kalbslunge gewonnenen Präparates 0,3864 CO_2 und 0,1659 H_2O; und 0,4370 derselben hinterliessen 0,0581 Asche.

Digitized by Google

1.			2.		
C	=	43,05	C	=	39,90
H	=	6,40	H	=	6,96
N	=	—	N	=	—
S, O	=	—	S, O	=	—
Asche	=	—	Asche	=	13,29

Man hat das Leucin früher Käseoxyd genannt, weil es zuerst in faulendem Käse gefunden wurde. Die Vermuthung, es möchten in diesem dieselben Eiweiss zerstörenden Kräfte thätig sein, wie im Pankreassecrete, veranlasste mich, faulenden Käse behufs der Darstellung etwaiger wirksamer Fermente derselben Behandlung zu unterwerfen, wie die frischen thierischen Gewebe. In der That erhielt ich bei diesem Versuche ein Präparat, welches abermals gleichzeitig Fibrin verdauende und diastatische Kraft besass.

1) 0,3309 der über Schwefelsäure getrockneten pulverförmigen Substanz gaben bei der Verbrennung 0,4859 CO_2 und 0,2092 H_2O.

2) 0,8227 derselben hinterliessen nach dem Glühen im Porzellantiegel 0,0792 Asche. Dieselbe enthielt Phosphorsäure und Magnesia.

C	=	40,04
H	=	7,01
N	=	—
S	=	—
O	=	—
Asche	=	9,62

Die Aehnlichkeit dieser von einem ganz rohen Präparate erhaltenen Kohlenstoff- und Wasserstoffprocente mit den auf Seite 381 angeführten des rohen Pankreatins fällt sogleich in die Augen.

Nach allem diesen drängt sich die Frage auf: Woher stammt dieses Ferment oder dieses Gemenge von Fermenten? Woraus wird es gebildet?

Wenn auch die bis jetzt erlangten analytischen Resultate durchaus nicht genügen, um die Ableitung einer bestimmten empirischen Formel auch nur für die aus dem Pankreas dargestellte Substanz zu gestatten; insofern es mir namentlich noch nicht gelungen ist zu erweisen, dass der anorganische Rest ein blosser Gemengtheil ist, so

Digitized by Google

scheinen sie mir doch auf eines entschieden hinzudeuten, — dass es nämlich auch der Zusammensetzung nach nicht mehr gewöhnliche Eiweisskörper sind, die wir hier vor uns haben.

Denn sollte es wirklich nur ein merkwürdiger Zufall sein, dass sich der Procentgehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff in allen Präparaten, die bisher zur Analyse kamen, um einen Mittelwerth bewegt, der selbst dann, wenn man den Aschengehalt als mechanische Beimengung in Abrechnung bringt, noch immer weit von dem bezüglichen Gehalte der Eiweisskörper verschieden ist?

Folgendes sind z. B. die auf solche Weise corrigirten Procente der beschriebenen Körper an Kohlenstoff und Wasserstoff:

	Pankreasferment (gereinigt)	Speicheldrüsen-ferment	Lungen-ferment	Käse-ferment
C	= 46,57	45,79	46,01	44,24
H	= 7,17	8,37	8,02	7,74

Nun ist es interessant zu sehen, dass auch Buckland Bull aus seinen Analysen vom Emulsin Procentzahlen berechnet, die sich den vorstehenden viel näher anschliessen, als denen irgend einer bekannten Eiweissart.

Nach ihm enthält nämlich das Emulsin der Mandeln durchschnittlich

C	=	43,06
H	=	7,20
N	=	11,52
S	=	1,25
O	=	36,97.

Vergleicht man mit diesen Zahlen die folgenden:

	Pankreasferment	Hühnereiweiss
C	= 46,57	53,4
H	= 7,17	7,0
N	= 14,95	15,6
S	= 0,95	1,6
O	= 30,36	22,4

so leuchtet ein, dass alle bisher nach besseren Methoden isolirten analysirbaren Fermente von den Eiweisskörpern

Digitized by Google

wesentlich verschiedene Substanzen sind, und es wird sogar bei ihrem höheren Gehalte an Sauerstoff wahrscheinlich, dass ihre Moleküle, mögen sie nun grösser oder kleiner als dasjenige des Eiweisses sein, hauptsächlich durch Oxydation aus letzterem entstanden sind.

An das allgemeinere Vorkommen von eiweissverdauenden Fermenten knüpfen sich endlich Betrachtungen von hohem pathologischen Werthe.

Ich habe bereits an einer anderen Stelle[1]) darauf hingedeutet, wie wichtig es sei, zu untersuchen, mit wie grossem oder geringem Wärmeeffecte die einzelnen Fermentationen verbunden sind. Erkennen wir an, dass die Höhe der Temperatur, welche in den einzelnen Organen des lebenden Körpers herrscht, soweit sie überhaupt die Folge chemischer Vorgänge ist, nicht allein von der Grösse der Oxydation im Blute und in den Geweben, sondern auch von der Art und Grösse des chemischen Umsetzungsprocesses abhängig ist, welcher, durch katalytische Kräfte veranlasst, daselbst abläuft; und denken wir uns ferner, dass in einem Falle aus irgend einer Veranlassung die Menge des Ferments vermehrt und damit der von ihm bedingte chemische Umsetzungsprocess beschleunigt und extensiver wird, so ist klar, dass, wenn der Oxydationsprocess sowie die andern die Körpertemperatur regulirenden Bedingungen sich nicht verändern, diese letztere fallen oder steigen wird, je nachdem die bezügliche Umsetzung von einer Wärmebindung oder von einer Wärmeentbindung begleitet ist.

In Beziehung auf die wichtigen sich hieran knüpfenden Consequenzen für die Gesundheitsverhältnisse des Leibes

---

[1]) Betrachtungen über die Wirkungsweise der ungeformten Fermente, als theoretische Einleitung in die Lehre von der Verdauung. Leipzig 1872. S. 25 ff.

Digitized by Google

erlaube ich mir an einige Bemerkungen J. Robert Mayer's zu erinnern, welche zuerst 1845 in seinem Aufsatze über „Die organische Bewegung in ihrem Zusammenhange mit dem Stoffwechsel" veröffentlicht und später in seiner Abhandlung „Ueber das Fieber" (1862) wiederholt worden sind.

Sie lauten[1]): „Zahlreiche Apparate sind nun im lebenden Thiere unausgesetzt beschäftigt zu filtriren, zu aspiriren, die chemischen Processe zum Theil unter Aufwand von mechanischer Kraft zu regeln, die Intensität dieser Processe zu erhöhen, ihre Extensität zu vermindern, die Zersetzungsproducte in abgesonderten Räumlichkeiten niederzulegen und sie sofort zu entfernen, vor Allem aber der Bildung und Ansammlung putrider Fermente vorzubeugen". Und in dem Aufsatze: „Ueber das Fieber" heisst es[2]): „Zwischen dem die Gesundheit bedingenden normalen Vorgange und zwischen dem Verwesungsprocesse liegt eine grosse Breite und innerhalb derselben bewegen sich die chemischen Processe in den krankhaften Zuständen, in specie in den Fiebern."

In der That ist bekannt, dass die beiden Körper Leucin und Tyrosin nicht allein in manchen Krankheiten reichlicher als unter normalen Umständen an solchen Orten, wo sie gewöhnlich auftreten, sondern dass sie in einigen Fällen auch an Stellen, in Organen oder Flüssigkeiten, getroffen werden, wo sie normaler Weise gar nicht zu finden sind.

---

[1]) Die Mechanik der Wärme in gesammelten Schriften von J. R. Mayer. Stuttgart 1867, S. 78.

[2]) Ebendaselbst S. 141.

Digitized by Google

Fünffach gewässertes Natriummetasilicat

($Na_2O\,SiO_2 + 5\,H_2O$)

von

Theodor Petersen.

Bei einem Besuche auf der chemischen Fabrik Griesheim machte mich Herr Dr. Zschiesche auf zum Theil wohl ausgebildete Krystalle eines Natriumsilicates aufmerksam, welches einige Beachtung verdient.

Die auf der genannten Fabrik verarbeitete Rohätznatronlauge war vorübergehend reich an Kieselsäure. Beim Verschmelzen derselben zu käuflichem Aetznatron schied sich aus der schmelzenden Masse im unteren Theile der Schmelzkessel ein rother, Eisenoxyd enthaltender Bodensatz ab, der wegen seiner rothen Farbe nicht verkäuflich ist. Derselbe enthält gleichzeitig den grössten Theil des Silicats. Zur Verwerthung dieser Rückstände löst man dieselben mit Dampf in Wasser auf bis zu einer Concentration der entstehenden Lauge von 37° B. Bleibt solche Lauge zum Absetzenlassen einige Zeit stehen, so pflegen die erwähnten Krystalle in reichlicher Menge und bis zur Zollgrösse sich an den Wänden der Gefässe auszuscheiden. Sie sind ungefärbt, fast wasserhell, werden indessen an der Luft bald trübe durch Verwitterung. Beim gelinden Erwärmen schmelzen sie in ihrem Krystallwasser; nach dem Verdampfen des Wassers und Glühen bleibt eine weisse voluminöse Masse, welche in Wasser leicht wieder auflöslich ist.

Die Zusammensetzung dieses bis jetzt nicht bekannten Salzes ist mehreren Analysen gemäss

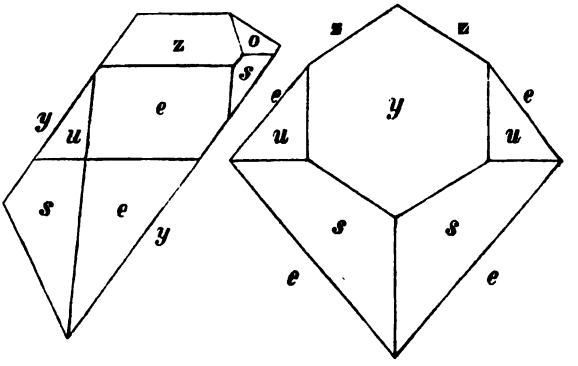
$$Na_2O\,SiO_2 + 5\,H_2O.$$

Ausserdem konnten nur geringe Spuren von Chlornatrium und Eisenoxyd nachgewiesen werden.

Digitized by Google

	Petersen.	Zschiesche.	Nach der Formel
Kieselsäure	27,72	27,80	28,30
Natron	29,04	—	29,25
Wasser	43,04	42,87	42,45
	99,78		100,00.

Die Verbindung krystallisirt nach den von Herrn Fr. Hessenberg vorgenommenen Messungen monoklin und zwar erwiesen sich 22 ausgelesene Krystalle sämmtlich ausgezeichnet polarisch hemimorph ausgebildet. Deutliche Spaltbarkeit wurde nicht bemerkt, dagegen ein muscheliger Bruch beobachtet.



$$\overset{s}{P}.\ {}^1/_3\overset{o}{P}. - \overset{u}{P}.\ \overset{e}{P}\alpha.\ {}^1/_3\overset{z}{P}\alpha. - \overset{y}{P}\alpha.$$

Herr Hessenberg, welcher einen schönen klaren Krystall von 8 Mm. Länge im verfinsterten Zimmer mit dem Reflexionsgoniometer gut messen konnte, theilte mir nachstehende Resultate seiner krystallographischen Untersuchung mit:

„Die Grunddimensionen berechnete ich aus den Messungen wie folgt:

Schiefer Axenwinkel	84° 10′
Länge der Hauptaxe	1,7239771
Länge der Klinodiagonale	1
Länge der Orthodiagonale	1,4365492.

Digitized by Google

Alle Krystalle zeigten die in den beiden Figuren von zwei Seiten gezeichnete Combination

$$-\underset{y}{P}\alpha.\ \underset{e}{P}\alpha.\ {}^1/_2\underset{z}{P}\alpha.\ \underset{s}{P}.\ {}^1/_3\underset{o}{P}.\ -\underset{u}{P}.$$

Dabei sind sie am unteren Ende zugespitzt durch s e y, im Gegentheil hiervon am oberen Ende domatisch durch das Klinodoma z in Verbindung mit der Hemipyramide o, welche beiderlei Gestalten am unteren Ende sämmtlicher Krystalle fehlen. Auch die negative Hemipyramide u findet sich nur oben. Die berechneten und gemessenen Flächenneigungen sind die folgenden:

		Berechnet			Gefunden		
z : z		118°	19′	52″			
e : e	über dem Scheitel	79	54	—			
e : e	abwärts	100	6	—	100°	6′	
e : z		160	47	4			
u : y		150	8	4	149	30	bis 151°
u : u		120	16	8			
u : s	abwärts	129	6	26	128	30	
u : s	über e	84	10	24			
u : e		134	8	50			
s : e		130	1	34	129	52	
s : y		114	58	31	114	55	bis 115
s : s	anliegend	115	47	48	115	—	
s : o		148	1	55	148	—	
s : z		125	59	19			
o : o		140	16	24			
o : z		149	49	13	ca. 149	30	
z : y		119	2	10			
e : y		111	16	56	110	30	bis 111 30′

Es sind vier gewässerte Salze von $Na_2O\,SiO_2$ beschrieben. Fritsche[1]) erhielt aus äquivalenten Mengen von Aetznatron und Kieselsäure hübsche rhombische, von Nordenskjöld gemessene Krystalle einer Verbindung $Na_2O\,SiO_2 + 9\,H_2O$, daneben einmal ein anderes, angeblich triklines Salz $Na_2O\,SiO_2 + 6\,H_2O$, Herrmann[2]) ein Salz $Na_2O\,SiO_2 + 8\,H_2O$ aus der Mutterlauge von roher Soda, angeblich rhomboëdrisch, während das von

[1]) Pogg. Ann. **43**, 135.
[2]) Dies. Journ. **12**, 294.

Digitized by Google

v. Ammon[1]) aus Natronlauge und geglühter Kieselerde erhaltene, eben so zusammengesetzt befundene Natriumsilicat in gut ausgebildeten monoklinen Krystallen sich darstellte; das von Yorke[2]) aus der Lösung einer Soda- und Kieselerdeschmelze gewonnene Salz soll der Formel $Na_2O\,SiO_2 + 7\,H_2O$ entsprochen haben.

Das gewässerte, einfach kieselsaure Natron darf daher ziemlich krystallisationsfähig genannt und die neue Verbindung den so eben erwähnten als ein weiteres Beweismittel für die, freilich jetzt wohl kaum mehr angefochtene Formel der Kieselsäure SiO_2 angereiht werden. Die Formeln der aufgeführten fünf Salze stellen sich für SiO_2 und SiO_3 wie folgt neben einander:

$Na_2O\,SiO_2 + 5\,H_2O$	$3\,Na_2O.2\,SiO_3 + 15\,H_2O$
$Na_2O\,SiO_2 + 6\,H_2O$	$3\,Na_2O.2\,SiO_3 + 18\,H_2O$
$Na_2O\,SiO_2 + 7\,H_2O$	$3\,Na_2O.2\,SiO_3 + 21\,H_2O$
$Na_2O\,SiO_2 + 8\,H_2O$	$3\,Na_2O.2\,SiO_3 + 24\,H_2O$
$Na_2O\,SiO_2 + 9\,H_2O$	$3\,Na_2O.2\,SiO_3 + 27\,H_2O$

Ich will bei dieser Gelegenheit weiter auf eine wohl kaum bekannt gewordene Beobachtung von Heidenreich (gegenwärtig Director der Hannover'schen Sodafabrik) aufmerksam machen, welcher in der Sodafabrik zu Aussig in Böhmen beim Klären von Aetznatronschmelzen oftmals von den Kesselwänden nadelförmige Krystalle eines Natriumsilicates erhielt, welche, wie mir scheint, der Formel $3\,Na_2O.\,SiO_2 + 3\,H_2O$ entsprachen.

Die Analyse ergab nämlich nach Abzug von 0,16 Eisenchlorid:

		berechnet für $3\,Na_2O\,SiO_2 + 3\,H_2O$
Kieselsäure	21,33	20,0
Natron	62,04	62,0
Wasser	16,63	18,0
	100,00	100,00.

Für Kieselsäure SiO_3 würde die letztere Formel in $9\,Na_2O.2\,SiO_3 + 9\,H_2O$ übergehen.

---

[1]) Chem. Jahresber. 1862. 138.
[2]) Chem. Jahresber. 1857. 533.

Digitized by Google

Da es in weiteren Kreisen Beachtung verdient, mag noch zweier, ebenfalls wenig bekannter Thatsachen hier gedacht sein. Wenn die Rohsodalauge kieselsäure- und thonerdehaltig ist, so scheidet sich, wie aus von Herrn Director Stroof in Griesheim mir mitgetheilten Analysen hervorgeht, beim Kohlensäureeinleiten häufig ein Salz von der Zusammensetzung $2\,Na_2O.\,2\,Al_2O_3.\,5\,SiO_2 + 6\,H_2O$ ($2\,Na_2O\,SiO_2 + 2\,Al_2O_3.\,3\,SiO_2 + 6\,H_2O$) und beim Eindampfen der Lauge auf 30° B. eine andere, mit der Formel $2\,Na_2O.\,2\,Al_2O_3.\,4\,SiO_2 + 3\,H_2O$ ($2\,Na_2O\,SiO_2 + 2\,Al_2O_3\,SiO_2 + 3\,H_2O$) gut harmonirende Verbindung aus.

Mineralogisches;

von

August Frenzel.

4. Myelin.

Das unter dem Namen Myelin bekannte Steinmark von Rochlitz im Königreich Sachsen wurde bekanntlich von Kersten[1]) als ein wasserfreies Thonerdesilicat erklärt und folgende Zusammensetzung als Resultat zweier Analysen angegeben:

	a.	b.
Kieselsäure	37,62	38,24
Thonerde	60,50	60,15
Manganoxyd	0,63	0,45
Magnesia	0,82	0,65
	99,57	99,49.

Kersten stellte dafür die Formel $3\,Al_2O_3.\,2\,SiO_2$ auf, die in $Al_2O_3.\,SiO_2$ umgeschrieben wurde. Breithaupt[2]) fand jedoch, dass das Mineral, im Glaskölbchen erhitzt,

[1]) Schweigger-Seidel, Journ. **66**, 16.

[2]) Dessen Vollst. Handb. d. Min. **2**, 358.

Digitized by Google

Wasser ausgiebt, wie sich von einem solchen Porodin kaum anders erwarten lässt, und zwar 5 p.C. Hiernach wurden die Formeln $2\,(3\,Al_2O_3 . SiO_3) + 3\,HO$ [1]) und $2\,Al_2O_3 . SiO_2 + H_2O$ [2]) berechnet. Dagegen soll nach Fischer [3]) dieses Wasser von Claus als hygrospisches Wasser erkannt worden sein und der Myelin würde also doch zu den wasserfreien Thonerdesilicaten gehören.

Das Vorkommen von sehr schönem nierenförmigem Myelin in neuerer Zeit hat nun Gelegenheit geboten, die Zweifel über die Zusammensetzung desselben zu heben. Die einzelnen Nieren wurden von dem aufliegenden Eisenoxyd (Rotheisenerz) befreit und zwei Analysen von dem ganz reinen und schneeweissen Minerale angefertigt; hierbei ergaben sich folgende Resultate:

Kieselsäure	43,94	44,19
Thonerde	39,40	39,58
Kalkerde	0,42	0,47
Wasser	17,11	16,57
	100,87	100,81

Das Wasser wurde durch starkes Glühen ausgetrieben; zuvor jedoch das Mineralpulver bei 100° getrocknet, bei welcher Temperatur 2,56 und 2,30 p.C. hygroskopisches Wasser entweichen. Nach Abzug des letzteren und der Kalkerde ist nun die Zusammensetzung:

Kieselsäure	45,27	45,44
Thonerde	40,59	40,69
Wasser	14,55	14,27
	100,41	100,40.

Der Myelin hat demnach mit Nakrit, Kaolin, Carnat und dem Steinmark vom Schneckenstein bei Auerbach, von Cainsdorf bei Zwickau und einigen anderen Fundorten gleiche chemische Zusammensetzung. Diese Mineralien von der Formel $Al_2O_3 . 2\,SiO_2 + 2\,H_2O$, mit

---

[1]) Plattner, Löthrohrpr. 4. Aufl. 215.
[2]) Naumann, Elem. d. Min. 8. Aufl. 354.
[3]) Naumann, Elem. d. Min. 8. Aufl. 354.

Digitized by Google

Kieselsäure	120,0	46,37
Thonerde	102,8	39,72
Wasser	36,0	13,91
	258,8	100,00

verhalten sich hinsichtlich ihres Wassergehaltes alle gleich insofern, als sie bei 100° etwas hygroskopisches Wasser abgeben, dann aber bis zu einer dem Siedepunkte des Quecksilbers nahen Temperatur keinen weiteren Gewichtsverlust erleiden. Es verloren bei dieser Temperatur:

Myelin von Rochlitz	2,6	p.C. Wasser
Carnat von Rochlitz	1,8	„ „
Steinmark von Auerbach	1,2	„ „
Nakrit von Freiberg (Einigkeit)	0,8	„ „
Kaolin von Seilitz	0,5	„ „

Breithaupt hatte den Wassergehalt von 5 p.C. bei dem Erhitzen über der einfachen Spirituslampe gefunden.

Der Myelin erscheint unter dem Mikroskop homogen und polarisirt das Licht nicht, verhält sich also genau wie Carnat.[1]) Andererseits krystallisirt der Nakrit in hexagonalen Täfelchen und auch der Kaolin, sowie das Steinmark von den erwähnten Fundorten sind krystallinisch. Es liegt also von der Substanz $Al_2O_3 . 2\,SiO_2 + 2\,H_2O$ mindestens eine Dimorphie vor. Wegen ungenügender Kenntniss der Krystallisationsverhältnisse lässt sich bis jetzt noch nicht sagen, ob Nakrit, Kaolin und das krystallinische Steinmark auf ein Mineral zurückzuführen sind. Kenngott schlug vor, den Nakrit mit dem Kaolin zu vereinigen; das krystallinische Steinmark wird als ein erhärteter Kaolin betrachtet. Dagegen sind die amorphen Steinmark-Varietäten Myelin und Carnat identisch und es dürfte am zweckmässigsten sein, den Namen Carnat in Wegfall zu bringen.

Die Ausführung der Analysen geschah nach gewöhnlicher Methode; Magnesia und Manganoxydul wurden nicht gefunden. Die Resultate der im Eingange erwähnten Analysen sind, nach dem noch lebenden Verfertiger[2]) der

[1]) Fischer, kryst.-mikrosk.-miner. Stud.

[2]) Siehe Freiesleben, Oryktogn. v. Sachsen, 5, 200.

Digitized by Google

Analyse b nicht so gefunden, sondern irrthümlich angegeben worden; die Analysen sollen von Studirenden ausgeführt und durchaus nicht für die Oeffentlichkeit bestimmt gewesen sein.

Es ist merkwürdig, dass Myelin von derselben Zusammensetzung, wie sie Kersten angegeben, auch noch an einem anderen Orte, zu Zsidovar bei Temesvar in Ungarn, vorkommen soll; ob nicht hier auch ein Irrthum vorliegt?

5. Heterogenit.

Dieses Mineral wurde in ähnlicher Weise wie der Lithiophorit[1]) und gleichzeitig mit demselben aufgefunden. Ein angeblicher Asbolan von Schneeberg ergab bei der Löthrohruntersuchung gar keinen Mangangehalt, sondern reagirte nur auf Kobalt und Wasser. Erst jetzt ausgeführte Analysen haben dargethan, dass das Mineral wesentlich ein Kobaltoxydoxydulhydrat ist.

Der Heterogenit ist amorph; erscheint derb, in traubigen und nierenförmigen Gestalten von dichtem Bruche. Wenig glänzend. Farbe schwarz, schwärzlichbraun bis röthlichbraun; das geglühte Mineralpulver sieht kohlschwarz. Strich dunkelbraun und fettartig glänzend. Kalkspathhärte; spec. Gewicht 3,44. Die chemische Zusammensetzung ist nach zwei Analysen folgende:

	a.	b.
Kobaltoxydul	59,03	39,94
Sauerstoff	5,03	2,81
Kupferoxyd	0,60	0,56
Wismuthoxyd	0,35	0,32
Eisenoxyd	1,20	9,80
Thonerde	1,30	—
Kalkerde	1,60	3,60
Magnesia	0,45	2,02
Wasser	14,56	12,25
Rückstand	16,00	32,20
	100,12	98,50.

[1]) Dies Journal [2] 2, 203 und 4, 353.

Digitized by Google

Die meisten dieser Bestandtheile sind dem Mineral nicht eigenthümlich, sondern können vielmehr als Beimengungen in Abzug gebracht werden. Der Rückstand — in der Hauptsache aus Kieselsäure bestehend, welche beim Auflösen in grösseren Flocken, als Skelett, zurückblieb —, das Eisen-, Kupfer- und Wismuthoxyd, sowie die Erden sind beigemengt; zieht man diese ab, so ergiebt sich folgende Mischung:

Kobaltoxydul	75,17	68,83
Sauerstoff	6,41	5,54
Wasser	18,54	24,13
	100,12	98,50.

Verrechnet man den Sauerstoff, welcher einen Theil des Kobaltoxyduls zu Oxyd ergänzt, so wird die Zusammensetzung:

Kobaltoxydul	14,32	16,24
Kobaltoxyd	67,26	58,13
Wasser	18,54	24,13
	100,12	98,50

für welche Zusammensetzung die Formel $CoO.2Co_2O_3 + 6H_2O$ einen annähernd richtigen Ausdruck giebt; die Formel erfordert nämlich:

CoO	76	14,61
$2\ Co_2O_3$	336	64,61
$6\ H_2O$	108	20,78
	520	100,00.

Der Heterogenit ist nicht absolut manganfrei, sondern lässt auf Platinblech, mit Soda und Salpeter geschmolzen, die Manganreaction deutlich erkennen; quantitativ konnte jedoch der Manganoxydgehalt nicht ermittelt werden. Herr Dr. Winkler fand in einer Probe ein Verhältniss von Kobaltoxydul zu Nickeloxydul, wie 20,5 : 1. Der Heterogenit ist ein Zersetzungsproduct des Speiskobaltes; während nun diese Kiese gewöhnlich einen namhaften Nickelgehalt führen, ist es auffallend, dass die Zersetzungsproducte des Speiskobaltes: Asbolan, Kakochlor, Heterogenit und Kobaltblüthe fast oder gänzlich nickelfrei sind. Der Heterogenit ist insofern interessant, als zum

Digitized by Google

ersten Male der Kobaltoxydgehalt eines Minerales wirklich nachgewiesen wird. Denn in den vorgenannten Producten Asbolan und Kakochlor, sowie im Lithiophorit wurde der überschüssige Sauerstoff dem Mangan zugeschrieben und das Kobalt als Oxydul betrachtet. Wahrscheinlich enthalten auch diese Mineralien das Kobalt zum Theil als Oxyd, was allerdings schon lange von Rammelsberg und Anderen vermuthet wurde; diese Vermuthung erhält durch den Heterogenit eine Unterstützung. Ein zweites Beispiel eines Minerales mit einem nachgewiesenen Kobaltoxydgehalt bietet der Breithaupt'sche Winklerit, von dem später die Rede sein wird.

Die Analysen wurden nach folgender Methode ausgeführt: Zur Auflösung diente verdünnte Chlorwasserstoffsäure, der hierbei erhaltene unlösliche Rückstand wurde filtrirt und ausgewogen, mittelst Schwefelwasserstoffgas Kupfer und Wismuth ausgefällt und dieselben durch kohlensaures Ammoniak getrennt. Im oxydirten Filtrat wurden Eisenoxyd und Thonerde mittelst Ammoniak niedergeschlagen und diese durch mehrmaliges Auflösen mit Chlorwasserstoffsäure von Kobaltoxydul vollständig rein erhalten. Das Kobalt wurde nach vorheriger Fällung mit Schwefelammonium, als schwefelsaures Kobaltoxydul und im Filtrate des Schwefelkobalts die Erden bestimmt. Eine zweite Portion wurde zur Sauerstoffbestimmung gleichfalls in Chlorwasserstoffsäure gelöst, das entbundene Chlor in Jodkalium aufgefangen und mittelst unterschwefligsaurem Natron bestimmt. Die Wasserbestimmung geschah direct durch Auffangen des Wassers in einer gewogenen Chlorcalciumröhre.

Vor dem Löthrohr zeigt das Mineral folgendes Verhalten: Im Glaskölbchen giebt es Wasser aus; in der Pincette schmilzt es schwer an den Kanten und färbt die Flamme schwach grün; nach dem Glühen wird es schwach magnetisch; mit Glasflüssen erhält man die Kobaltreaction. Verdünnte Chlorwasserstoffsäure löst das Mineral, unter Chlorentwickelung und mit Hinterlassung eines Rückstandes, leicht auf; die erhaltene grüne Lösung wird

Digitized by Google

bei der Verdünnung roth, Ammoniak schlägt daraus wenig Eisenoxyd nieder.

Der Name des Minerals wurde von ἑτερογενής, d. i. von anderer Art, abgeleitet, mit Bezug auf die grosse Aehnlichkeit, die es in seinem Aeusseren mit einigen Manganerzen, als Kupfermanganerz, Lithiophorit und Kakochlor — der Asbolan unterscheidet sich von diesen durch seine grosse Weichheit — zeigt.

Der Heterogenit kommt auf den Kobalt- und Nickelgängen zu Schneeberg, Grube Wolfgang Meessen, vor, scheint aber ziemlich selten zu sein, indem nur wenige Exemplare zu erlangen waren; ein hübsches Stückchen besitzt die Freiberger Sammlung. Begleiter des Heterogenit sind ein rothgefärbter Kalkspath und Pharmakolith.

Freiberg, den 3. Mai 1872.

Ueber die in einigen englischen Steinkohlen eingeschlossenen Gase;

von

Dr. **Ernst von Meyer.**

Sir Lyon Playfair in London hat vor Kurzem die Güte gehabt, Herrn Professor Kolbe auf dessen Wunsch verschiedene Kohlenproben aus den Distrikten Newcastle und Durham durch das Haus Bell, Brothers in Middlesbro on Tees zu schicken, welche Prof. Kolbe mir zur Untersuchung auf die darin eingeschlossenen Gase übergab.

In den genannten Bezirken giebt es Stellen, wo Grubengase Jahre lang mit Gewalt ausströmen. Einige dieser Emanationen wurden vor etwa 25 Jahren von Playfair[1]) und Graham[2]) untersucht, und beide wiesen nach, dass

[1]) Memoirs of the Chem. Soc. 2, 7.

[2]) Memoirs of the geol. survey of Gr. Brit. 1, 460.

Digitized by Google

Grubengas den Hauptbestandtheil derselben bildet; sie überzeugten sich zugleich von der Abwesenheit des ölbildenden Gases. Ferner enthielten die analysirten Gase durchweg Stickstoff und einige derselben geringe Mengen Sauerstoff. Playfair fand in allen von 0,3 bis 2,1 p.C. Kohlensäure.

Die Frage, ob die Gase aus den mir übergebenen Kohlen sich analog zusammengesetzt erweisen würden oder ob sie noch andere kohlenstoffhaltige Gase enthalten, etwa solche, welche ich neben Grubengas unlängst in einigen Zwickauer Kohlen nachgewiesen habe, schien mir besonderes Interesse zu beanspruchen.

Die Methode zur Gewinnung der Gase war die nämliche, wie die, welche ich bei Gelegenheit der Untersuchung Zwickauer Kohlen beschrieben habe.[1])

Kohlen aus dem Newcastler Distrikt.

I. Die Kohle trug folgende Bezeichnung:

Sample of Low Main Seam from Bewicke Main Colliery.

Stellenweise deutlich schieferige Kohle von verwittertem Aussehen.

100 Grm. derselben lieferten 25,2 Cc. Gas.

Analyse des Gases:

(1)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corr. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	147,0	9,9	746,6	26,5	100,87
N. Abs. d. CO_2 (trocken)	137,6	9,2	751,6	35,9	95,27
Nach Abs. v. O (trocken)	135,2	10,5	752,4	38,3	92,97
Angew. Vol. (feucht)	116,2	12,3	741,1	439,3	32,37
Nach Zul. v. O (feucht)	173,3	12,3	741,0	381,7	57,81
Nach Verpuffung mit Knallgas (feucht)	165,3	11,8	737,1	390,0	53,37
N. Abs. d. CO_2 (trocken)	156,9	11,7	736,3	398,6	50,82
N. Zul. v. H. (trocken)	277,5	11,0	741,7	277,9	123,72
N. Verpuffung (feucht)	179,4	10,6	741,9	376,2	61,52

[1]) Dies Journ. [2] 5, 146.

Digitized by Google

Nach diesen Zahlen hatte das Gas folgende procentische Zusammensetzung:

CO_2	5,55
CH_4	6,52
O	2,28
N	85,65
	100,00.

II. Sample of Maudlin Seam from Bewicke Main Colliery.

Sehr harte Kohle von glänzendem muschligem Bruch; deutlich geschichtet.

100 Grm. gaben 30,7 Cc. Gas.

Analyse des Gases:

(2)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	159,7	11,6	757,0	8,9	113,10
N. Abs. der CO_2 (trock.)	145,9	10,8	759,2	22,2	103,44
Nach Abs. v. O (trocken)	142,2	11,0	758,0	25,9	100,10
Angew. Vol. (feucht)	94,3	10,6	754,4	462,0	25,68
N. Zul. v. Luft (feucht)	292,7	10,5	754,0	262,7	135,80
N. Zul. von O (feucht)	335,6	10,3	751,0	221,0	168,40
Nach Verpuffung mit Knallgas (feucht)	316,3	10,4	750,2	240,2	152,53
N. Abs. der CO_2 (trock.)	304,2	10,0	745,3	252,2	144,70
N. Zul. von H (trocken)	438,7	10,6	744,8	117,6	264,88
N. Verpuffung (feucht)	310,4	10,2	743,3	245,8	146,06

Procentische Zusammensetzung des Gases:

CO_2	8,54
CH_4	26,54
O	2,95
N	61,97
	100,00.

Digitized by Google

Kohlen aus dem Distrikt Newcastle-Durham.

I. Sample of Main Coal Seam from Urpeth Colliery.

Kohle mit glänzendem Bruch und deutlicher Schieferung.

100 Grm. derselben lieferten 27,0 Cc. Gas.

Analyse des Gases:

(3)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	145,0	9,8	743,3	10,1	101,37
N. Abs. der CO_2 (trock.)	117,3	9,5	745,3	37,7	80,21
N. Abs. von O (trocken)	111,2	9,9	745,7	43,9	75,31
Angew. Vol. (feucht)	111,8	10,4	746,2	444,5	31,48
N. Zul. von O (feucht)	168,2	10,5	746,6	388,2	56,52
Nach Verpuffung mit Knallgas (feucht)	166,3	10,0	751,4	389,4	56,58

Das Gas enthielt in 100 Theilen:

CO_2	20,86
O	4,83
N	74,31
	100,00.

II. Sample of $^5/_4$ Seam from Urpeth Colliery about 30 fathoms from the surface.

Unregelmässig schieferige Kohle von glänzendem Bruch.

100 Grm. lieferten 24,4 Cc. Gas.

Analyse des Gases:

(4)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	192,1	10,6	745,2	3,6	135,38
N. Abs. der CO_2 (trock.)	168,9	9,5	745,3	52,9	113,02
N. Abs. von O (trocken)	159,7	9,9	745,7	62,0	105,37
Angew. Vol. (feucht)	77,8	10,4	746,2	436,2	22,53
N. Zul. von O (feucht)	147,8	10,5	746,6	365,2	52,92
Nach Verpuffung mit Knallgas (feucht)	145,8	10,0	751,6	367,2	52,78

Digitized by Google

Procentische Zusammensetzung des Gases:

CO_2	16,51
CH_4	Spur
O	5,65
N	77,84
	100,00.

Kohlen aus dem Distrikt Durham.

I. Sample of Wingate Grange Colliery $^5/_4$ Seam 74 fathoms from surface.

Kohle von deutlich schieferiger, hin und wieder faseriger Struktur.

100 Grm. ergaben 91,2 Cc. Gas.

Analyse des Gases:

(5)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	152,8	10,2	752,0	70,9	98,96
N. Abs. der CO_2 (trock.)	153,7	12,5	741,0	70,0	98,62
Nach Abs. v. O (trock.)	153,7	11,8	736,0	67,0	98,57
Angew. Vol. (feucht)	92,1	9,7	743,1	463,3	24,09
N. Zul. v. Luft (feucht)	271,4	9,7	743,1	282,6	118,31
N. Zul. von O (feucht)	328,5	9,6	743,1	225,4	161,44
N. Verpuffung (feucht)	274,6	9,8	743,0	280,0	120,35
N. Abs. der CO_2 (trock.)	239,0	8,7	746,7	315,7	99,83
N. Zul. von H (trocken)	332,8	8,7	746,7	220,8	169,62
N. Verpuffung (feucht)	248,0	8,7	746,7	248,0	103,78

Das Gas hatte folgende Zusammensetzung:

CO_2	0,34
CH_4	85,80
O	Spur
N	13,86
	100,00.

Digitized by Google

II. Sample of Wingate Grange Colliery, Low Main Seam 108 fathoms from surface.

Unregelmässig, aber deutlich schieferige Kohle.

100 Grm. derselben lieferten 238,0 Cc. Gas.

Analyse des Gases:

(6)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	151,4	11,9	741,0	23,2	102,63
N. Abs. der CO_2 (trock.)	148,4	11,1	737,7	25,7	101,45
Nach Abs. d. O (trocken)	148,6	11,1	736,0	27,0	101,25
Angew. Vol. (feucht)	76,8	9,7	743,1	436,7	22,06
N. Zul. v. Luft (feucht)	277,4	9,7	743,1	235,2	133,65
Nach Zul. v. O (feucht)	333,5	9,6	743,1	179,0	178,81
N. Verpuffung (feucht)	287,1	9,8	743,0	225,5	140,90
N. Abs. der CO_2 (trock.)	256,8	8,7	746,7	255,6	122,22
N. Zul. von H (trocken)	381,8	8,7	746,7	121,0	231,15
N. Verpuffung (feucht)	282,4	8,7	746,7	230,0	139,11

Procentische Zusammensetzung des Gases:

CO_2	1,15
CH_4	84,04
O	0,19
N	14,62
	100,00.

III. Sample of Wingate Grange Colliery, Harvey Seam, 148 fathoms below surface.

Sehr harte, schwefelkieshaltige Kohle mit glänzendem muschligem Bruch.

100 Grm. lieferten 211,2 Cc. Gas.

Digitized by Google

Analyse des Gases:

(7)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	150,3	11,0	759,3	4,0	107,71
N. Abs. der CO_2 (trock.)	148,3	9,2	755,0	6,0	107,46
N. Abs. von O (trocken)	148,3	10,1	753,3	6,1	106,86
Angew. Vol. (feucht)	85,7	10,5	753,0	427,1	26,13
NachZul. von O (feucht)	174,1	10,3	751,0	338,1	67,73
N. Zul. v. Luft (feucht)	334,6	10,3	750,8	177,0	182,02
N. Verpuffung (feucht)	278,4	10,4	750,2	236,0	135,38
N. Abs. d. CO_2 (trocken)	244,0	10,0	745,3	268,7	112,18
N. Zul. von H (trocken)	348,7	10,6	744,8	163,9	195,00
N. Verpuffung (feucht)	282,4	10,2	743,3	230,2	137,15

Procentische Zusammensetzung des Gases:

CO_2	0,23
CH_4	89,61
O	0,55
N	9,61
	100,00.

Die letzte der von mir untersuchten englischen Kohlen trug folgende Bezeichnung:

Sample of Upper or Harvey Seam Emily Vil., Woodhouse close Colliery, 25 fathoms from surface.

Der Distrikt, dem sie angehörte, war nicht angegeben. Ausgezeichnet schieferige Kohle.

100 Grm. gaben 84,0 Cc. Gas.

Analyse des Gases:

(8)	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	146,1	9,9	752,0	7,9	103,63
N. Abs. der CO_2 (trock.)	138,5	10,9	752,4	15,6	98,13
N. Abs. der O (trocken)	140,3	12,5	741,8	13,5	97,48
Angew. Vol. (feucht)	81,7	12,3	741,1	431,6	23,36
N. Zul. v. Luft (feucht)	260,5	12,3	740,9	252,3	119,33

Digitized by Google

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Nach Zul. v. O (feucht)	313,6	12,3	741,0	199,2	159,38
N. Verpuffung (feucht)	282,4	11,8	737,1	230,3	134,41
N. Abs. der CO_2 (trock.)	262,3	11,7	736,3	250,2	122,10
Nach Zul. v. H. (trock.)	399,1	11,0	741,7	114,0	240,82
N. Verpuffung (feucht)	280,4	10,6	741,9	233,2	134,75

Procentische Zusammensetzung des Gases:

CO_2	5,31
CH_4	50,01
O	0,63
N	44,05
	100,00.

In der folgenden Tabelle sind die analytischen Resultate übersichtlich zusammengestellt:

Nr. d. Analyse.	Distrikt.	CO_2	CH_4	O	N	100 Grm. lieferten Gas Cc.
(1)	Newcastle	5,55	6,52	2,28	85,65	25,2
(2)	Newcastle	8,54	26,54	2,95	61,97	30,7
(3)	Newcastle-Durham	20,86	—	4,83	74,31	27,0
(4)	Newcastle-Durham	16,51	Spur	5,65	77,84	24,4
(5)	Durham	0,34	85,80	Spur	13,86	91,2
(6)	Durham	1,15	84,04	0,19	14,62	238,0
(7)	Durham	0,23	89,61	0,55	9,61	211,2
(8)	Unbekannt	5,31	50,01	0,63	44,05	84,0

Die untersuchten Gase aus englischen Kohlen zeigen also keine unerwarteten Eigenthümlichkeiten. Dieselben enthielten keinen durch Schwefelsäure absorbirbaren Bestandtheil. Von verbrennlichen Gasen fand sich nur Grubengas vor, welches in sehr wechselnden Mengen auftrat; der Unterschied nach den drei Bezirken ist auffallend. Während die Durham-Kohlen ein an Grubengas sehr reiches Gas enthalten (welches in seiner Zusammensetzung einigen von Playfair untersuchten Gasen sehr nahe kommt), sinkt bei den Newcastler Kohlen der

Digitized by Google

Grubengasgehalt rapid und verschwindet bei denen des Newcastle-Durham-Distriktes vollständig.

In naher Beziehung zu dem Gehalt an Grubengas scheint die eingeschlossene Gasmenge zu stehen. Die gasreichsten Kohlen sind die des Durham-Distrikts und deren Gase enthalten auch das meiste Grubengas. Die zuletzt aufgeführte Kohle (Analyse 8), welche der Zusammensetzung ihres Gases nach zwischen den Durham- und Newcastle-Kohlen steht, enthält auch eine entsprechende Gasmenge. Die Kohlen aus den Distrikten Newcastle und Newcastle-Durham sind in Bezug auf Gasgehalt wenig verschieden, wenn auch eine Steigerung desselben bei Kohle (2), deren Gas 26,54 p.C. Grubengas aufweist, zu bemerken ist.

Dass diese Regelmässigkeit nicht allgemein zutrifft, ergiebt sich aus meinen frühern Untersuchungen Zwickauer und westphälischer Kohlen. Die Beziehungen zwischen Menge und Natur der eingeschlossenen Gase werden jedenfalls durch so mannigfaltige Umstände bedingt, wie Druck und Temperatur, denen die Kohlen im Innern der Erde ausgesetzt sind, Gehalt an Schwefelkies etc., dass nur ein gründliches Studium der lokalen Verhältnisse zur weitern Aufklärung dieser Fragen beitragen kann.

Ueberraschend gross ist der Gasgehalt der Durham-Kohlen (6 und 7); dieselben sind sehr dicht und hart. Nimmt man ihr spec. Gewicht zu 1,3 an (nach Playfair und De la Beche schwankt das spec. Gewicht englischer Kohlen zwischen 1,25 und 1,35), so kommt den eingeschlossenen Gasen unter gewöhnlichem Druck ein etwa dreifaches Volumen zu. Jedenfalls sind dieselben in Hohlräumen von ausserordentlicher Kleinheit unter sehr bedeutendem Druck eingeschlossen.

So viel geht mit Gewissheit aus den angestellten Versuchen hervor, dass die Menge des in den Durham-Kohlen eingeschlossenen Gases und sein Reichthum an Grubengas zur Entstehung schlagender Wetter beitragen werden. Die Kohlen aus den andern Distrikten machen in dieser Hinsicht einen ungefährlichen Eindruck. Leider

Digitized by Google

bin ich nicht im Besitz statistischer Nachrichten über Verbreitung und Häufigkeit schlagender Wetter in den drei Bezirken.

Im Allgemeinen zeigt sich mit Zunahme der Kohlensäure eine Abnahme des Grubengases und umgekehrt. Das Gas aus Kohle 1 macht eine Ausnahme von dieser sonst durchgängigen Regelmässigkeit; dasselbe müsste eine grössere Menge Kohlensäure enthalten. Die an Grubengas reichsten Kohlen (5, 6 und 7) sind die an Kohlensäure ärmsten und umgekehrt (Kohlen 3 und 4).

Was endlich das Verhältniss von Sauerstoff und Stickstoff betrifft, so ist in derselben Weise, wie ich früher gezeigt habe, ein Zurücktreten des Sauerstoffs und Ueberwiegen des Stickstoffs zu bemerken, sei es nun, dass der Stickstoff theilweise bei der Bildung der Kohlen eingeschlossen wurde, oder dass er später hinzugetretener atmosphärischer Luft angehörte, deren Sauerstoff zum grössten Theil von der Kohle zur Oxydation verbraucht ist.

Nachtrag zu den früheren Versuchen über Zwickauer Kohlen;

von Demselben.

In engem Anschluss an meine früheren Untersuchungen (dies Journ. [2] **5**, 144 bis 184) theile ich noch einige Versuche mit, welche ich mit Zwickauer Kohlen angestellt habe, um die Veränderungen, denen die eingeschlossenen Gase beim längeren Erwärmen der Kohlen unterliegen, kennen zu lernen. Ich wollte die Frage zu entscheiden suchen, ob bei einer Temperatur von etwa 50°, welche in tieferen Flötzen herrscht, der Zersetzungsprocess der Kohlen fortschreitet, und auf Kosten derselben Neubildung von Gasen stattfindet, oder ob und in welcher Weise die vorhandenen Gase verdrängt werden.

Digitized by Google

Zu diesen Versuchen, welche vorläufig leider unvollständig bleiben müssen, wählte ich Kohlen, deren Gase durch ihre Zusammensetzung ein besonderes Interesse darboten, und zwar prüfte ich zunächst die Zwickauer Kohle II.[1]) (Schichtenkohle, 5 Jahre lang dem Wetterstrome ausgesetzt), deren Gase ich zu wiederholten Malen analysirt hatte. Die damals erhaltenen Zahlen[2]) waren folgende:

Kohle II.	CO_2	O	N	CH_4	C_2H_6	Durch Schwefelsäure abs.
a. Zuerst gesammeltes Gas	16,70	4,90	55,15	3,17	18,61	1,47
b. Gas eine Woche später aufgefangen	11,40	3,80	60,98	3,44	18,88	1,50
c. 2 Wochen nach b gesammelt	12,10	1,10	65,16	3,19	16,85	1,60

Der Gehalt an verbrennlichen Bestandtheilen hatte sich innerhalb einiger Wochen nur wenig geändert. Die Kohlen hatten seitdem 3 bis 4 Monate an einem kühlen und trocknen Orte gelegen. Von dem jetzt aufgesammelten Gase wurden folgende Analysen ausgeführt:

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	145,2	10,0	741,8	15,3	100,47
N. Abs. der CO_2 (trock.)	127,4	8,4	743,0	35,0	87,51
Nach Abs. v. O (trocken)	123,4	7,7	746,7	39,0	84,93
I. Vor Absorption mit Schwefelsäure.					
Angew. Vol. (feucht)	76,4	9,0	746,4	478,7	19,17
N. Zul. v. Luft (feucht)	196,8	9,1	747,8	357,6	72,68
Nach Zul. v. O. (feucht)	254,7	9,1	732,7	299,4	104,68
Nach Verpuffg. (feucht)	231,8	9,2	733,0	322,5	90,10
N. Abs. d. CO_2 (trocken)	206,3	9,2	740,8	348,1	78,38

[1]) Dies. Journ. [2] 5, 150.
[2]) Dies. Journ. [2] 5, 178.

Digitized by Google

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Nach Zul. v. H. (trocken)	322,4	9,6	742,0	232,6	158,65
Nach Verpuffg. (feucht)	228,6	9,7	742,0	326,9	89,65
Absorption mit Schwefelsäure.					
Angew. Vol. (trocken)	94,4	8,5	748,0	81,4	60,75
Nach Absorpt. (trocken)	95,3	8,4	740,8	80,9	60,73
II. Nach Absorption mit Schwefelsäure.					
Angew. Vol. (feucht)	106,5	9,9	742,8	448,3	29,33
N. Zul. v. Luft (feucht)	238,5	9,9	742,9	315,9	96,19
Nach Zul. v. O (feucht)	302,3	9,8	743,0	251,9	140,69
N. Verpuffung (feucht)	271,5	9,7	743,2	283,0	118,30
N. Abs. der CO_2 (trock.)	239,9	9,3	750,8	314,7	101,17
Nach Zul. v. H (trocken)	380,2	9,9	751,1	173,7	211,85
Nach Verpuffg. (feucht)	281,8	10,0	751,0	272,8	127,50

Das Gas hat nach den Analysen folgende procentische Zusammensetzung:

		I.	II.
CO_2	12,91	—	—
O	2,57	—	—
N	—	57,56	58,11
Kohlenwasserstoffe ($CH_4 + C_2H_6$)	—	26,96	26,41
Durch Schwefelsäure absorbirt	—	—	—

Den gefundenen Zahlen entspricht am besten die Annahme, das Gas habe 4,06 p.C. CH_4 und 22,62 p.C. C_2H_6, zusammen 26,68 p.C. (Mittel aus den gefundenen Werthen) enthalten. Der berechneten Zusammensetzung entspricht die Formel $C_{1,84}H_{5,69}$; aus Analyse I. wird $C_{1,91}H_{5,53}$, aus II. $C_{1,87}H_{5,76}$ erhalten. Die folgende Zusammenstellung zeigt noch deutlicher die Uebereinstimmung:

I.		II.	
Berechnet	Gef.	Berechnet	Gef.
6,05 ($0{,}92\,CH_4 + 5{,}13\,C_2H_6$)	6,12	9,27 ($7{,}86\,C_2H_6 + 1{,}41\,CH_4$)	9,17
11,18 CO_2	11,72	17,13 CO_2	17,13
14,66 Contraktion	14,58	22,47 Contraktion	22,39
19,80 gebrauchter O	20,18	30,35 gebr. O	30,35

Digitized by Google

Man erkennt aus diesen Analysen bei Vergleich mit den auf S. 417 zusammengestellten, dass Kohlen desselben Flötzes in den eingeschlossenen Gasen Verschiedenheiten zeigen. Die Zunahme an leichten Kohlenwasserstoffen ist wohl nur relativ; das Verhältniss von Grubengas zu Aethylwasserstoff ist wesentlich dasselbe geblieben. Dagegen ist bemerkenswerth, dass kein durch Schwefelsäure absorbirbarer Kohlenwasserstoff nachzuweisen war; bisher wurde ein solcher stets als constanter Begleiter des Aethylwasserstoffs beobachtet. Leider genügte die Menge des Gases nicht, um eine nochmalige Absorption mit Schwefelsäure vorzunehmen und sodann eine weitere Analyse auszuführen.

Von denselben Kohlen wurde fast gleichzeitig eine Portion in nussgrossen Stücken 2 Tage lang auf 45° bei ungehindertem Luftzutritt erwärmt, und dann sofort auf die gewöhnliche Weise behandelt, um die Gase zu gewinnen. Die Entwickelung derselben geschah nicht merklich langsamer, als bei den nicht erwärmten Kohlen beobachtet war.

Die Analyse I. wurde vor Absorption mit Schwefelsäure, II. und III. nach derselben ausgeführt.

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	148,5	13,7	742,4	70,9	93,30
N. Abs. der CO_2 (trock.)	133,6	14,9	744,0	86,0	83,36
N. Abs. von O (trocken)	129,6	13,8	741,7	90,2	80,37
			I.		
Angew. Vol. (feucht)	88,9	14,6	742,1	467,6	22,12
Nach Zul. v. O (feucht)	155,2	14,7	742,3	401,0	48,42
N. Verpuffung (feucht)	138,1	14,5	742,3	418,4	40,87
N. Abs. d. CO_2 (trocken)	116,9	13,6	746,3	439,6	34,15
			Absorption mit Schwefelsäure.		
Angew. Vol. (trocken)	62,4	13,8	748,9	100,3	38,53
Nach Abs. (trocken)	61,3	13,8	751,0	103,2	37,80

Digitized by Google

II.

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	70,2	13,5	757,1	484,2	17,49
Nach Zul. v. O (feucht)	130,2	13,4	757,0	422,8	40,06
Nach Verpuffg. (feucht)	118,2	13,3	757,5	435,1	35,05
N. Abs. der CO_2 (trock.)	104,05	12,3	760,2	449,4	30,95
Nach Zul. von H (trock.)	263,6	12,2	760,6	289,0	119,00
Nach Verpuffg. (feucht)	193,6	12,2	760,6	359,0	72,64

III.

Angew. Vol. (feucht)	68,7	12,5	754,5	486,9	16,87
Nach Zul. v. O (feucht)	128,5	12,7	753,9	426,2	38,90
Nach Verpuffg. (feucht)	117,45	12,3	751,1	437,3	34,07
N. Abs. v. CO_2 (trocken)	106,2	11,6	745,2	449,0	30,18
N. Zul. von H (trocken)	264,6	11,9	744,2	289,9	115,20
N. Verpuffung (feucht)	194,0	12,0	744,1	360,5	69,34

Die in II. und III. erhaltenen Werthe stimmen recht gut für Aethylwasserstoff, so dass das Gas folgende Zusammmensetzung besitzt:

		II.	III.
CO_2	10,65	—	—
O	3,20	—	—
N	—	74,85	74,59
C_2H_6	—	9,67	9,93
Durch Schwefels. absorb.	1,63	—	—

Bei der folgenden Zusammenstellung ist die in Analyse II. gefundene Procentzahl (9,67 p.C. C_2H_6) der Berechnung zu Grunde gelegt:

II.		III.	
Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
2,0 C_2H_6	2,00	1,93 C_2H_6	1,98
4,0 CO_2	4,10	3,86 CO_2	3,89
5,0 Contraktion	5,01	4,82 Contraktion	4,83
7,0 verbr. O	7,11	6,75 O	6,74.

Berechnet man II. und III. auf I., so findet man Differenzen, welche durch den schweren Kohlenwasserstoff

Digitized by Google

C_nH_{2n} veranlasst sind; die erhaltenen Zahlen kommen den für Butylen berechneten am nächsten:

Berechnet	Gefunden.	
In 22,12 Vol.	Nach II.	Nach III.
0,41 C_4H_8	0,41	0,41
1,64 CO_2	1,63	1,70
1,23 Contraktion	1,34	1,34

Die Uebereinstimmung der Analysen II. und III. ist trotz der kleinen für die Berechnung zu benutzenden Werthe so befriedigend, dass man zu dem Schluss berechtigt ist, der in dem Gase nach dem Erwärmen übrig gebliebene brennbare Bestandtheil sei Aethylwasserstoff; das Grubengas ist demnach verschwunden. Ich erinnere an die von mir ausgeführten Analysen[1]) der Gase, welche in der Zwickauer Kohle VI. eingeschlossen waren; in denselben nahm der Grubengasgehalt durch längeres Liegen allmählich bis zum Verschwinden ab, während Aethylwasserstoff übrig blieb. Diese Kohle mag wohl durch ihre Struktur — sie war nicht so dicht und hart wie Kohle II. — die Verwitterung besonders erleichtert haben. Durch die erhöhte Temperatur wurde also in kurzer Zeit eine ähnliche Veränderung bei Kohle II. erzielt, wie bei Kohle VI. Ich glaubte zur Erklärung[2]) der an Kohle VI. gemachten Beobachtungen eine räumliche Trennung von Grubengas und Aethylwasserstoff voraussetzen zu müssen; weit einfacher dürfte die Annahme sein, dass durch Diffusion das Grubengas leichter entfernt wurde, als Aethylwasserstoff.

Bei einem Versuche, welcher mit einer anderen Zwickauer Kohle (aus dem Wilhelmsschacht, Angabe des Flötzes fehlt) ausgeführt wurde, erwies sich diese Methode der Untersuchung von Kohlen vor und nach Erwärmung ebenfalls geeignet zur Aufklärung der näheren Bestandtheile des eingeschlossenen Gases.

[1]) Dies. Journ. [2] 5, 161 ff.
[2]) Ebendas. 182.

Digitized by Google

Diese Kohle war sehr dicht und hart, von glänzendem, muschligem Bruch.

100 Grm. lieferten 32 Cc. Gas (bei 15°).

Analyse des Gases aus nicht erwärmter Kohle.

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	155,9	13,8	742,0	5,5	107,56
N. Abs. der CO_2 (trock.)	148,5	13,8	741,7	12,9	103,02
N. Abs. von O (trocken)	148,9	14,3	740,9	12,5	103,09
I. Vor Absorption mit Schwefelsäure.					
Angew. Vol. (feucht)	85,15	14,8	740,3	427,5	24,26
N. Zul. v. Luft (feucht)	263,5	14,8	740,4	248,2	119,91
N. Zul. von O (feucht)	323,9	14,9	740,2	187,5	165,89
N. Verpuffung (feucht)	294,2	14,5	740,0	217,2	142,62
N. Abs. der CO_2 (trock.)	268,4	14,2	742,6	243,3	127,39
Absorption mit Schwefelsäure.					
Angew. Vol. (trocken)	105,3	14,1	748,0	56,3	69,26
Nach Absorpt. (trock.)	102,7	12,7	755,6	59,0	68,42
II. Nach Absorption mit Schwefelsäure.					
Angew. Vol. (feucht)	75,9	13,5	757,0	437,3	22,29
N. Zul. v. Luft (feucht)	286,35	13,5	757,1	227,2	141,43
N. Zul. von O (feucht)	316,65	13,3	757,0	197,2	165,56
N. Verpuffung (feucht)	290,2	13,2	757,5	223,8	144,60
N. Abs. der CO_2 (trock.)	267,6	12,8	760,2	246,6	131,52
N. Zul. von H (trocken)	352,9	12,2	760,6	160,8	202,62
N. Verpuffung (feucht)	269,3	12,2	760,6	244,9	130,21
III. Dasselbe Gas wie II.					
Angew. Vol. (feucht)	89,95	11,5	754,9	421,0	27,95
N. Zul. v. Luft (feucht)	312,5	11,7	755,3	197,4	164,14
N. Zul. von O (feucht)	353,5	11,8	755,6	156,4	199,55
N. Verpuffung (feucht)	322,7	11,5	758,0	187,7	173,50
N. Abs. der CO_2 (trock.)	298,5	11,2	759,1	211,1	157,14
N. Zul. von H (trocken)	471,9	12,2	758,4	37,2	325,79
N. Verpuffung (feucht)	382,0	12,0	758,3	126,6	227,31

Digitized by Google

Die allgemeine procentische Zusammensetzung des Gases ist nach diesen Analysen folgende:

		II.	III.
CO_2	4,22	—	—
O	—	—	—
N	—	63,78	64,12
Leichte Kohlenwasserstoffe	—	36,84	36,50
Durch Schwefelsäure absorb.	1,16	—	—

Was den durch Schwefelsäure absorbirbaren Bestandtheil betrifft, so erhält man durch Berechnung von Analyse I. nach II. und III. Werthe, welche auf Butylen hinweisen.

Berechnet	Gefunden	
In 24,26 Vol.	Nach II.	Nach III.
0,30 C_4H_8	0,30	0,30
1,20 CO_2	1,20	1,21
0,90 Contraktion	0,70	0,87

Die in II. und III. gefundenen Zahlen stimmen, vorausgesetzt, dass das Gas nur Grubengas und Aethylwasserstoff enthält, am besten auf 16,98 p.C. C_2H_6 und 22,07 p.C. CH_4, zusammen 39,05 p.C.

II.		III.	
Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden
9,25 Vol.	9,15	11,59 Vol.	11,37
13,25 CO_2	13,08	16,60 CO_2	16,36
20,50 Contr.	20,96	25,68 Contr.	26,05
24,50 O	24,89	30,69 verbr. O	31,04

Aus den weiter unten mitgetheilten Analysen geht nun mit Sicherheit hervor, dass in den Gasen dieser Kohle ein höheres Glied der Reihe $C_nH_{(2n+2)}$ enthalten ist. Sobald mehr als zwei Kohlenwasserstoffe in einem Gase sich finden, genügt die eudiometrische Analyse zur Feststellung der einzelnen Bestandtheile nicht mehr; dieselben können bekanntlich sehr verschiedene Werthe haben und dennoch dieselben analytischen Resultate liefern.

Die eben angedeuteten Analysen wurden mit Gasen ausgeführt, welche derselben Kohle entlockt waren, nachdem dieselbe 24 Stunden lang constant auf 50° erwärmt

Digitized by Google

gewesen war. Die Gasentwickelung war merklich schwächer, als die vor Erwärmung beobachtete.

Analyse des Gases:

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	160,5	11,0	744,5	70,2	102,52
N. Abs. der CO_2 (trock.)	136,2	10,7	754,8	94,6	86,53
N. Abs. mit Schwefelsäure (trocken)	133,4	10,8	759,1	98,8	84,74
Angew. Vol (trocken)	119,2	11,7	759,2	92,8	76,17
N. Abs. von O (trocken)	115,6	11,8	758,1	96,5	73,31
			I.		
Angew. Vol. (feucht)	103,8	12,2	757,4	450,4	29,45
Nach Zul. v. O (feucht)	183,4	12,0	757,1	370,2	66,13
N. Verpuffung (feucht)	170,35	12,2	756,8	383,2	59,20
N. Abs. der CO_2 (trock.)	157,05	12,5	750,0	396,5	53,08
N. Zul. von H (trocken)	374,5	13,1	750,9	178,2	204,66
N. Verpuffung (feucht)	282,25	12,7	752,5	271,0	126,93
			II.		
Angew. Vol. (feucht)	87,75	12,2	757,4	422,8	27,22
Nach Zul. v. O (feucht)	157,8	12,0	757,1	352,2	59,62
N. Verpuffung (feucht)	145,75	12,2	756,8	364,5	53,25
N. Abs. der CO_2 (trock.)	132,9	12,5	751,2	377,3	47,52
N. Zul. von H (trocken)	337,5	13,1	750,9	172,0	186,47
N. Verpuffung (feucht)	255,7	12,7	752,5	254,1	119,12

Aus I. und II. ergiebt sich mit Bestimmtheit, dass Propylwasserstoff oder ein höheres Glied der Reihe $C_nH_{(2n+2)}$ in dem Gase enthalten ist; nimmt man die Gegenwart von Propyl- und Aethylwasserstoff an, so berechnet sich 4,39 p.C. C_3H_8 und 2,04 p.C. C_2H_6:

I. Berechnet	I. Gefunden	II. Berechnet	II. Gefunden
2,37 { 1,62 C_3H_8 + 0,75 C_2H_6	2,28	2,20 { 1,50 C_3H_8 0,70 C_2H_6	2,15
6,86 CO_2	6,12	5,90 CO_2	5,73
6,73 Contraktion	6,93	6,25 Contraktion	6,37
10,72 verbrauchter O	10,77	9,95 verbr. O	9,95

Digitized by Google

Procentische Zusammensetzung des Gases:

		I.	II.	Berechnet
CO_2	15,60	—	—	—
O	3,10	—	—	—
N	—	73,39	73,27	73,12
Kohlenwasserstoffe $C_nH_{(2n+2)}$	—	6,16	6,28	6,43
Durch Schwefelsäure absorb.	1,75	—	—	4,39 C_3H_8 + 2,04 C_2H_6

Es müssen mit denselben Kohlen noch weitere Versuche angestellt werden, ehe die Frage, welche näheren Bestandtheile in den Gasen anzunehmen sind, entschieden werden kann. Man würde dahin gelangen, wenn man mehrere Portionen derselben Kohle (aus einem grossen Stücke) verschieden lange Zeit einer höheren Temperatur aussetzte und dann durch die Analyse die successiven Veränderungen der Kohlenwasserstoffe in den Gasen verfolgte.

Die beiden mitgetheilten Versuche machen die Annahme wahrscheinlich, dass beim Erwärmen der Kohlen keine Neubildung, sondern einfache Verdrängung der vorhandenen Gase stattfindet. In welcher Weise bei dieser das Diffusionsgesetz zur Geltung kommt, müssen weitere Untersuchungen entscheiden.

Ich bin leider genöthigt, diese Versuche für jetzt abzubrechen, füge aber noch die Analyse der Gase aus einer anderen Zwickauer Kohle an.

Diese Kohle, in der Struktur der dem Wilhelmsschachte entnommenen ähnlich, stammt aus dem Forstschacht (Flötz nicht bekannt) und wird, sowie die des Wilhelmschachtes, in der Leipziger Gasfabrik zur Darstellung des Leuchtgases verwandt.

100 Grm. derselben gaben 34,7 Cc. Gas (bei 15°).

Digitized by Google

Analyse des Gases:

	Beob. Vol.	Temp.	Barom.	Quecks.-Säule üb. d. Wanne.	Corrig. Vol.
Angew. Vol. (feucht)	159,1	14,4	740,3	16,6	107,53
N. Abs. der CO_2 (trock.)	152,8	14,0	742,6	22,9	104,61
N. Abs. von O (trocken)	152,6	14,3	742,7	22,6	104,44
Absorption mit Schwefelsäure.					
Angew. Vol. (trocken)	112,4	13,0	757,1	49,3	75,94
Nach Absorpt. (trock.)	111,0	11,5	760,6	50,9	75,59
Eudiometrische Bestimmung.					
Angew. Vol. (feucht)	86,7	12,5	754,5	425,0	26,44
N. Zul. v. Luft (feucht)	340,5	12,6	754,5	169,4	186,92
Nach Zul. v. O (feucht)	401,0	12,7	753,9	110,1	242,51
N. Verpuffung (feucht)	361,5	12,3	751,1	149,3	204,48
N. Abs. der CO_2 (trock.)	336,7	11,6	744,2	174,2	184,10
N. Zul. von H (trocken)	474,8	11,9	744,2	36,2	322,16
N. Verpuffung (feucht)	325,6	11,1	754,7	185,3	175,10

Enthält das Gas nur Grubengas und Aethylwasserstoff, so wird folgende procentische Zusammensetzung berechnet:

	Berechnet		Gefunden
CO_2	2,71		2,71
O	0,16		0,16
N	29,39		29,82
CH_4	59,61	67,29	66,86
C_2H_6	7,68		
Durch Schwefels. absorb.	0,45		0,45
	100,00		100,00.

Berechnet	Gefunden
18,40 Vol. ($2{,}1\ C_2H_6 + 16{,}3\ CH_4$)	18,30 Vol.
20,50 CO_2	20,38
37,85 Contraktion	38,03
39,95 verbr. O	40,11

Nach meinen bisherigen Versuchen nehmen also einige Sorten von Zwickauer Kohlen durch die Zusammensetzung

Digitized by Google

der in ihnen eingeschlossenen Gase eine Sonderstellung unter den aus andern Distrikten von mir in dieser Richtung geprüften Kohlen ein. Es würde von besonderem Interesse sein, auch die Kohlen des Saarbrücker Beckens ins Bereich der Untersuchung zu ziehen, da bekanntlich G. Bischof[1]) in Grubengasen dieses Bezirks ölbildendes Gas nachgewiesen zu haben glaubt. Ein durch Chlor absorbirbarer Bestandtheil scheint in der That vorhanden gewesen zu sein. In den Kohlen, denen diese Grubengase entströmten, werden ohne Zweifel ähnlich zusammengesetzte Gase eingeschlossen sein. So wäre also eine Revision der Bischof'schen Untersuchungen mit den Hülfsmitteln der heutigen Gasanalyse möglich, auch wenn die Emanationen, welche Bischof analysirte, nicht mehr existiren.

Ich werde, in nicht zu langer Frist, die Versuche in dieser Richtung wieder aufnehmen.

Leipzig, Laboratorium von Professor Dr. Kolbe.

Ueber Nitrocarbol;

von

H. Kolbe.

(Vorläufige Mittheilung.)

Seit einer Reihe von Jahren habe ich wiederholte und mannigfach abgeänderte Versuche theils selbst angestellt, theils von meinen Schülern machen lassen in der Absicht, die der Monochloressigsäure entsprechende Nitroessigsäure darzustellen, und diese dann weiter zu untersuchen.

Da Salpetersäure jeglicher Concentration die Essigsäure nicht zu nitriren vermag, so richtete ich mein Augenmerk auf zwei andere Verbindungen, welche ein günstiges

[1]) Edinburgh New Philosoph. Journ. **29**, 309 und **30**, 127.

Digitized by Google

Resultat versprachen, nämlich die Malonsäure und Monochloressigsäure.

Da Malonsäure beim Erhitzen sich so leicht in Kohlensäure und Essigsäure spaltet, so vermuthete ich, dass sie mit Salpetersäure Kohlensäure, Wasser und Nitroessigsäure geben möchte. Hr. Preibisch hat in dieser Richtung zahlreiche Versuche angestellt, und gefunden, dass die Malonsäure beim Eintragen in concentrirte Salpetersäure unter lebhafter Reaction und reichlicher Kohlensäureentwickelung rasch zersetzt wird, auch dass hierbei eine Flüssigkeit entsteht, welche mit Natronlauge sich intensiv gelb färbt, aber es hat ihm bis jetzt noch nicht gelingen wollen, die gebildete Nitroessigsäure zu isoliren und von der überschüssigen Salpetersäure zu trennen.

Bei der zweiten mit der Monochloressigsäure angestellten Versuchsreihe ging ich von der Idee aus, dass diese Säure mit salpetrigsaurem Kali sich in Chlorkalium und Nitroessigsäure umsetzen möge.

Da die freie Monochloressigsäure kein gutes Resultat gab, so habe ich das Verhalten einerseits des Monochloressigäthers und anderseits des monochloressigsauren Kalis zu wässriger Lösung von salpetrigsaurem Kali untersucht.

Eine mässig concentrirte wässrige Lösung von salpetrigsaurem Kali wirkt auf Monochloressigäther in der Kälte nicht ein, aber beim Erhitzen auf 100° beginnt reichliche Gasentwickelung, welche stundenlang anhält, bis zuletzt der Aether consumirt ist. Dieses Gas besteht hauptsächlich aus Kohlensäure und Stickoxyd, und enthält ausserdem noch eine riechende brennbare flüchtige Substanz beigemengt, welche, wenn man in die Mündung eines mit jenem Gasgemisch über Wasser gefüllten Cylinders einen brennenden Spahn taucht, mit schwacher gelblich weisser fahler Flamme brennt.

Die Salzlösung setzt nach dem Eindampfen reichliche Mengen von Chlorkalium und Salpeter ab; und aus der an Oxalsäure ziemlich reichen Mutterlauge gewinnt man durch Behandlung mit Alkohol und wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol ein in schönen weissen

Digitized by Google

Blättern krystallisirendes Salz, welches A. Steiner im vorletzten (achten) Heft der Berichte der Berliner chemischen Gesellschaft als ätheroxalsaures Kali beschrieben hat.

Da Steiner mir mit der Veröffentlichung dieser Versuche zuvorgekommen ist, so beschränke ich mich auf vorstehende kurze Relation, und werde in eben dieser Richtung nicht weiter fortarbeiten.

Ganz anders verläuft die Zersetzung der Monochloressigsäure, wenn man ihr Kalisalz in wässriger Lösung mit salpetrigsaurer Kalilösung vermischt und erhitzt. Alsbald färbt sich die Flüssigkeit gelb, und unter reichlicher Gasentwickelung zuletzt braun.

Ich vermuthe, dass die im ersten Stadium der Reaction entstandene gelbe Salzlösung nitroessigsaures Kali enthält, und stütze mich dabei hauptsächlich auf das Ergebniss der weiteren Reaction. Mit dem Eintreten der Gasentwickelung (Kohlensäure) destillirt nämlich ein in Wasser untersinkendes Oel über von nicht besonders angenehmen ätherischem Geruch, dessen Menge um so beträchtlicher wird, je concentrirter die Lösungen von monochloressigsaurem und salpetrigsaurem Kali genommen werden.

Dieses Oel ist einiger Maassen in Wasser löslich; mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt, siedet es constant bei 101°. Es brennt mit gelblich weisser fahler Flamme, enthält kein Chlor. Die Analyse desselben gab folgende Zahlen:

0,5495 Grm. mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt, gaben 0,396 Grm. CO_2 und 0,249 Grm. H_2O = 19,6 p.C. C und 5,0 p.C. H.

0,940 Grm. lieferten 101 Cc. Stickgas, bei 21° und 751 Mm. Barometerdruck gemessen = 23,2 p.C. N.

Hieraus berechnet sich die Zusammensetzung: CH_3NO_2.

		Berechnet	Gefunden
C	12	19,7	19,6
H_3	3	4,9	5,0
N	14	23,0	23,2
O_2	32	52,4	—
	61	100,0.	

Digitized by Google

Obige Verbindung ist demnach mit dem salpetrigsauren Methyloxyd isomer, und ohne Zweifel nitrirtes Grubengas, „Nitrocarbol“[1]). Sie unterscheidet sich vom salpetrigsauren Methyloxyd so sehr, dass kaum eine Aehnlichkeit zwischen beiden aufzufinden ist. Sie wird u. A. von Kalilauge gelöst, und nachher durch Säuren nicht wieder ausgeschieden. Beim Stehen oder Erwärmen färbt sich die alkalische Lösung gelb, zuletzt tief dunkel und entwickelt beim Kochen reichlich Ammoniak. Aehnlich verhält sie sich gegen Barytwasser. Auch von Ammoniak wird sie aufgenommen, und erzeugt damit eine neue Substanz, welche beim langsamen Verdunsten krystallisirt. Die keinen zu grossen Ueberschuss von Ammoniak haltende Lösung wird durch salpetersaures Silber eigelb gefällt. Diese gelbe Farbe geht nach wenigen Augenblicken in Schwarz über, wahrscheinlich in Folge von Reduction zu metallischem Silber. Ueber jenes und das sonstige interessante Verhalten derselben werde ich demnächst ausführlicher berichten.

Noch sei hier bemerkt, dass das Nitrocarbol die Elemente von 1 Mol. Ammoniak und 1 Mol. Kohlensäure = $H_3N + CO_2$ oder auch von Carbaminsäurehydrat $= CO\begin{cases} H_2N \\ OH \end{cases}$ enthält; möglich, dass unter günstigen Umständen seine Bestandtheile eine Umsetzung in dieser Richtung erfahren, und dass z. B. das Nitrocarbol mit Ammoniak geradezu Harnstoff und Wasser liefert:

$$CH_3NO_2 + H_3N = \begin{matrix} CO\,H_2N \\ H_2 \end{matrix}\Big\} N + H_2O$$

Die Bildung des Nitrocarbols ist leicht zu erklären, wenn man annimmt, dass monochloressigsaures und salpetrigsaures Kali im ersten Stadium der Reaction sich in Chlorkalium und nitroessigsaures Kali umwandeln, wie folgende Gleichung ausdrückt:

---

[1]) Ich habe bereits in meiner Schrift: „Ueber die chemische Constitution der organischen Kohlenwasserstoffe“ (Braunschweig bei Fr. Vieweg u. Sohn 1869) S. 7 vorgeschlagen, das Grubengas „Carbol“ zu nennen, um die mancherlei Derivate desselben kurz bezeichnen zu können. Obige Verbindung wird demnach „Nitrocarbol“ heissen.

Digitized by Google

$$\underbrace{(CH_2Cl)COOK}_{\text{chloressigsaures Kali}} + NOOK = KCl + \underbrace{(CH_2NO_2)COOK}_{\text{nitroessigsaures Kali}}$$

und dass das, wie es scheint, sehr unbeständige nitroessigsaure Kali sich gleich weiter mit Wasser in Nitrocarbol und saures kohlensaures Kali zersetzt:

$$\underbrace{(CH_2NO_2)COOK}_{\text{nitroessigsaures Kali}} + H_2O = \underbrace{CH_3NO_2}_{\text{Nitrocarbol}} + CO\begin{cases}OK\\OH\end{cases}.$$

Die Ausbeute von Nitrocarbol ist ausserordentlich ergiebig. Ich habe gleich bei den ersten Versuchen mehr als die Hälfte der berechneten Menge erhalten.

Ich hoffe, dass es mir gelingen wird, die Nitroessigsäure selbst zu isoliren. Die in dieser Absicht angestellten Versuche scheinen ein günstiges Resultat geben zu wollen.

Gerade im Begriffe, obige Notizen niederzuschreiben, bekam ich das vor wenigen Tagen ausgegebene Heft 9 der Berliner chemischen Berichte zu Gesicht, worin Victor Meyer und G. Stüber über die Nitroverbindungen der Fettreihe berichten.

Diese schöne Arbeit hat mir grosse Freude gemacht, denn offenbar ist das von jenen durch Einwirkung von Jodäthyl auf salpetrigsaures Silber erhaltene flüchtige ölartige Product, welches sie Nitroäthan nennen, die dem Nitrocarbol nächst homologe Verbindung, nämlich Methylnitrocarbol:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\NO_2\end{matrix}\right\}C = (CH_3)NO_2}_{\begin{matrix}\text{Nitrocarbol}\\(\text{Methylnitrür})\\(\text{Nitromethan})\end{matrix}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}CH_3\\H\\H\\NO_2\end{matrix}\right\}C = (C_2H_5)NO_2}_{\begin{matrix}\text{Methylnitrocarbol}\\(\text{Aethylnitrür})\\(\text{Nitroäthan})\end{matrix}}$$

Um zu prüfen, ob Meyer's und Stüber's Nitroäthan und mein Nitrocarbol, deren Siedetemperaturen um 10° differiren, wirklich homologe Verbindungen sind, lasse ich eben grössere Mengen von Chlorpropionsäure bereiten, um aus dem Kalisalze derselben und salpetrigsaurem Kali das Methylnitrocarbol darzustellen, und dieses dann mit dem aus Jodäthyl und salpetrigsaurem Silber entstehenden Nitroäther zu vergleichen. Auch lasse ich von einem

Digitized by Google

meiner Schüler weiter versuchen, ob, wie zu erwarten steht, die beiden isomeren Chlorpropionsäuren mit salpetrigsaurem Kali verschiedene Producte liefern.

Wenn ich nach Meyer's und Stüber's Verfahren aus Jodmethyl und salpetrigsaurem Silber noch das Nitromethan darstellen lasse, so glaube ich mir damit keinen Eingriff in deren Arbeit zu Schulden kommen zu lassen, da ich damit nichts weiter beabsichtige, als mich selbst zu informiren und Gewissheit darüber zu gewinnen, ob dieses Nitromethan und mein Nitrocarbol, wie kaum zu bezweifeln, identisch sind.

Wenn die Herren Meyer und Stüber einerseits und ich anderseits die von uns betretenen beiden Wege zur Gewinnung solcher Nitroverbindungen weiter verfolgen, wie ich beabsichtige, so werden wir uns voraussichtlich mit den gleichen Resultaten noch öfter begegnen, was ich im Voraus als erfreuliches Ereigniss begrüsse.

Ich lasse eben in meinem Laboratorium die beiden Chlorpropionsäuren, die Di- und Trichloressigsäure, das Chloral, die Brombuttersäure, sodann die Brombernsteinsäuren, auch die Chlorphenole, die Chlorsalylsäure und andere Körper bezüglich ihres Verhaltens gegen salpetrigsaures Kali untersuchen.

Herr Chrustschoff hat es übernommen, Nitromethan aus salpetrigsaurem Silber und Jodmethyl dargestellt, mit dem Nitrocarbol, aus salpetrigsaurem und monochloressigsaurem Kali bereitet, zu vergleichen, und sodann das Verhalten der aus Milchsäure gewonnenen Chlorpropionsäure gegen salpetrigsaures Kali zu studiren; Hr. Saytzeff wird in gleichem Sinne die aus Glycerinsäure entstehende isomere Chlorpropionsäure untersuchen; Hr. Groll will das Verhalten der Brombernsteinsäuren gegen salpetrigsaures Kali prüfen; Hr. Preibisch hat sich grosse Mengen von Nitrocarbol dargestellt, um dessen chemisches Verhalten vielseitig zu studiren; Hr. Dr. A. Keil prüft das Verhalten des dichlor- und trichloressigsauren Kalis gegen salpetrigsaures Kali; ich selbst bemühe mich, die Nitroessigsäure zu gewinnen.

Leipzig, den 1. Juni 1872.

Digitized by Google

Einige neue Derivate des Albumins;

von

O. Loew.

Seit längerer Zeit mit der Aufgabe beschäftigt, solche Derivate des Albumins darzustellen, die zum ursprünglichen Albumincomplex noch in nächster Beziehung stehen, hatte ich die Wirkung eines Gemisches von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure auf das Albumin einer Untersuchung unterworfen und über die entstehende Verbindung Mittheilung gemacht; es hatte sich dabei ergeben, dass nicht nur Untersalpetersäure, sondern auch die Sulphoxylgruppe in den Albumincomplex eintritt. [1])

Neuerdings versuchte ich, ob nicht unter gewissen Bedingungen ein blosses Nitrosubstitutionsproduct herstellbar sei und bin darüber zu positiven Resultaten gelangt, insofern der erhaltene Körper als Trinitroalbumin anzusprechen ist.

Wenn man fein gepulvertes, scharf getrocknetes Albumin in einem kalt gehaltenen geräumigen Mörser mit dem 14—16fachen Gewicht gut abgekühltem, von salpetriger Säure vollständig befreitem Salpetersäuremonohydrat gut zusammen reibt oder in einer kalt gehaltenen Flasche gut durchschüttelt, und nach 10—15 Minuten die entstehende gelatinöse Masse sofort mit einer grossen Menge Wasser behandelt, so erhält man einen hellgelben unlöslichen Körper, der nach dem Waschen und Trocknen die obige Verbindung darstellt.

0,217 Grm. gaben 0,391 Grm. CO_2 und 0,123 Grm. H_2O entspr. 49,14 p.C. C und 6,29 p.C. H.

0,441 Grm. gaben 0,044 Barytsulfat = 1,36 p.C. S.

0,148 Grm. gaben 20,6 Cc. N bei 11,4° und 761 Mm. Druck = 16,54 p.C. N.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 3, 180.

Digitized by Google

Nimmt man die Formel des Albumins $C_{72}H_{108}N_{18}SO_{22}$ als Basis an und es ist diese die nächste und einfachste, die sich aus den zahlreichen Analysen des Albumins ergiebt[1]), so kommen obige Resultate der Formel des Trinitrosubstitutionsproducts am nächsten:

$$C_{72}\overset{H_{105}}{(NO_2)_3}N_{18}SO_{22}$$

			Gefunden
C_{72}	864	49,57	49,14
H_{105}	105	6,02	6,29
N_{21}	294	16,86	16,54
S_1	32	1,84	1,36
O_{28}	448	—	—

Das Trinitroalbumin stellt einen hellgelben, geschmacklosen, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen Körper dar, beim Erhitzen sich unter Verkohlung zersetzend, in verdünnten Alkalien unverändert mit rothgelber Farbe löslich und daraus wieder auf Säurezusatz in gelben Flocken sich niederschlagend.

Es löst sich in concentrirter Salzsäure und die Lösung kann längere Zeit ohne bemerkbare Zersetzung gekocht werden; diese Lösung wird nicht durch Alkohol, wohl aber durch Wasser coagulirt.[2])

Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure und wird die Lösung nach längerem Erwärmen dann mit Wasser niedergeschlagen, so erhält man einen schwefelreicheren Körper.

In etwas Ammoniak gelöst und anhaltend mit Schwefelwasserstoff behandelt, erhält man auf Säurezusatz einen flockigen Niederschlag, der nach Entfernung der Säure

---

[1]) Ueber die genaue Anzahl der Wasserstoffatome dürfte noch einiger Zweifel herrschen; der procentische Unterschied ist bei 2 Atomen Wasserstoff mehr, sehr gering.

[2]) Auch Albumin löst sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam, doch vollständig in concentrirter Salzsäure; Wasser schlägt die Lösung nieder, Alkohol lässt sich damit jedoch ohne Trübung mischen, und liefert wie es scheint nach längerem Erwärmen Aetherverbindungen des Albumins.

Digitized by Google

sich in Wasser löst und wiederum auf Säurezusatz sich abscheidet, wahrscheinlich Triamidoalbumin.

Löst man Trinitroalbumin in Kalkwasser bis zur Sättigung des letzteren, filtrirt und vermischt mit Alkohol, so fällt ein Kalksalz in rothen Flocken nieder, das in Wasser nicht löslich ist, wohl aber wieder in Kalkwasser, damit eine lösliche basische Verbindung bildend, woraus Alkohol wiederum die neutrale Verbindung niederschlägt. Die gesättigte Lösung von Trinitroalbumin in Kalkwasser giebt mit den Salzen der schweren Metalle flockige Niederschläge.

Die Bleiverbindung enthielt 31,01 p.C. Blei, nahe 8 Atome.

0,1835 Grm. des mit Alkohol niedergeschlagenen Kalksalzes gaben 0,032 Kalksulfat = 5,13 p.C. Ca, was nahe einem Trinitroalbumin entspricht, in dem 5 Atome Wasserstoff durch 5 Atome Ca ersetzt sind. Verlangt wird 5,44 p.C. Ca.

Einen Körper complicirterer Art wie der eben beschriebene erhält man, wenn man die oben erwähnte gelatinöse Masse wie sie entsteht beim Zusammenbringen von Salpetersäuremonohydrat und Albumin mehrere Stunden sich selbst überlässt. Die Gelatine geht in eine Lösung über, wobei Entwickelung einer beschränkten Menge Untersalpetersäure stattfindet, die bei einem gewissen Punkte aufhört, vorausgesetzt die Temperatur steigt nicht über 10°. Beim Verdünnen mit Wasser wird ein Oxytrinitroalbumin niedergeschlagen. Dieser Körper stellt ein dunkelgelbes geschmackloses Pulver dar, in vielen Punkten dem Trinitroalbumin sich ähnlich verhaltend. Die Lösung in Kalkwasser wird von Alkohol sehr vollständig präcipitirt; der Niederschlag enthielt 5,64 p.C. Ca.

0,223 Grm. des Oxytrinitroalbumins gaben 0,3765 Grm. CO_2 und 0,120 Grm. H_2O = 46,04 p.C. C und 5,98 p.C. H.

0,399 Grm. gaben 0,031 Barytsulfat = 1,10 p.C. S.

0,224 Grm. gaben 27,85 Cc. N bei 16,4° und 765 Mm. Druck = 14,54 p.C. N.

0,247 Grm., von einer anderen Bereitung, gaben 31,46 Cc. N bei 15° und 760,7 Mm. Druck = 14,22 p.C. N.

Digitized by Google

Vergleicht man die hier gefundenen Kohlenstoff- und Stickstoffmengen, so ergeben sich 19 Atome N auf 72 Atome C, und da die Verminderung der Stickstoffatome von 21 auf 19 wohl nicht auf Rechnung der (NO_2)-Moleküle des primär gebildeten Trinitroalbumins zu setzen ist, so liegt die Vermuthung nahe, dass zwei Amidmoleküle des ursprünglichen Albumincomplexes durch Hydroxyl ersetzt wurden. Die hierzu nöthige Menge salpetrige Säure wurde jedenfalls durch die Oxydation der Schwefelgruppe im Albumin erzeugt. Man findet nämlich, dass dieser neue Körper beim Kochen mit Kalilösung kein Schwefelkalium mehr bildet, wie es das Albumin zu thun pflegt, was andeutet, dass die ursprüngliche Hydrosulphylgruppe in die Sulphoxylgruppe überging.[1])

Diese Umwandlungen lassen sich in folgender Formel andeuten:

$$C_{72}\begin{matrix}H_{100}\\(NO_2)_3\end{matrix}\left\{\begin{matrix}N_{16}\\(OH)_2\end{matrix}\right\}(SO_2,\ OH)\left\{O_{27}\right.$$

[1]) Eine ähnliche Umwandlung scheint stattzufinden, wenn Albumin mit Kalilauge gekocht wird. Der grössere Theil des Schwefels liefert zwar Schwefelkalium, aber ein anderer Theil bleibt in fester Verbindung mit dem organischen Complex. Ich erkläre mir diese Wahrnehmung dadurch, dass Wasserzersetzung stattfindet, der Wasserstoff mit einigen Amidmolekülen des Albumins Ammoniak liefert, während der Schwefel desselben Moleküles Albumin als Schwefelkalium austritt. Der Sauerstoff des zersetzten Wassers wirft sich auf ein anderes Molekül Albumin, die Hydrosulphylgruppe in Sulphoxyl verwandelnd und so eine organische Sulfosäure erzeugend, die dem Albumin noch nahe verwandt ist. Ich erhielt diese Verbindung (im unreinen Zustande) auf folgende Weise: 1 p.C. Albumin wurde mit 4 p.C. Wasser und $^1/_4$—$^1/_2$ p.C. Kalihydrat zwei Stunden lang gekocht; das aufgefangene Ammoniak entsprach zwischen 1—2 Atomen N des Albumins. Wird nun mit Essigsäure neutralisirt, zum Kochen erhitzt, filtrirt und mit Bleiessig gefällt, so erhält man einen Niederschlag, der nach der Zersetzung mit H_2S, Filtriren und Verdunsten ein Residuum von angenehmem schwach saurem Geschmack hinterlässt. [Gefunden 1,44 p.C. S; 49,01 p.C. C; 6,53 p.C. H; 14,23 p.C. N.] Wird die Lösung dieses Körpers mit H_3N genau neutralisirt, so tritt beim Eindunsten wieder die sauere Reaction auf. Die genau neutralisirte Säure wurde der partiellen Fällung mit essigsaurem Blei unterworfen; die erste Fällung gab 36,34 p.C. Pb; die zweite Fällung 33,81 p.C. Pb; hinreichender Grund zur An-

Digitized by Google

			Gefunden	
C_{72}	864	46,12	46,04	—
H_{103}	103	5,49	5,98	—
N_{19}	266	14,20	14,54	14,22
S	32	1,70	1,10	—
O_{38}	608	—	—	—

In welcher Form die weiteren fünf Atome Sauerstoff vorhanden sind, wird sich bestimmen lassen, wenn wir die wahre Constitutionsformel des Albumins kennen werden, eine Formel, die den Zusammenhang des Albumins mit allen seinen Derivaten bis herab zum Leucin und Glycocoll auf einen Blick erkennen lässt, ein Anspruch, den man freilich schwerlich an eine sich sonst „gut absättigende" Kettenformel machen kann, die anderweitig den Vortheil besitzt, sich in wenigen Minuten construiren zu lassen.

City College, New-York, Mai 1872.

Ueber den Wassergehalt des krystallisirten schwefelsauren Eisenoxydul-Ammons;[1]

von

Dr. **E. Fleischer.**

H. Rheineck hat in Dingler's Journal **202,** 269 eine Arbeit über den Wassergehalt des schwefelsauren Eisenoxydul-Ammons veröffentlicht, an deren Schluss er sagt: „Es kann kein Zweifel mehr über seinen Wassergehalt bestehen. Seine Formel ist $NH_4FeS_2O_8 + 5\,HO$."

Rheineck giebt also den Wassergehalt des betreffenden Salzes zu 5 Aquivalenten, das Atomgewicht daher zu 187 an, während man bisher der (wohl auch

---

nahme, dass der Körper ein Gemenge war. Die Ausbeute desselben beträgt ohngefähr 12 p.C. des Albumins.

[1]) Alte Atomgewichte H = 1, O = 8.

Digitized by Google

auf Untersuchungen gestützten) Meinung war, das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammon oder kurz Eisendoppelsalz enthalte 6 Aequivalente Wasser und habe daher das Atomgewicht 196.

Da dieser Gegenstand für die analytische Chemie ganz besonders wichtig ist, insofern als bekanntlich das Eisendoppelsalz als Titersubstanz für die Darstellung der Chamäleon-Probelösung benutzt wird, und mir überdies die Rheineck'sche Untersuchung viele Fehlerquellen zu enthalten schien, so habe ich ebenfalls das Salz auf seinen Wassergehalt geprüft und erlaube mir in Folgendem die Ausführung der Analyse und deren Resultate zu beschreiben.

Rheineck versuchte den Wassergehalt durch Trocknen des Salzes bei etwa 110° zu ermitteln. Natürlich muss hierin, wie er auch selbst angiebt, eine Fehlerquelle liegen, da ja bekanntlich das Eisenoxydul unter solchen Umständen höher oxydirt wird, ferner mit den Wasserdämpfen auch kleine Mengen Ammon entweichen, und überdies es noch fraglich ist, ob hierbei das Salz nicht noch 1 Aeq. Wasser als sogenanntes Constitutionswasser zurückbehält. Diese letztere Behauptung ist um so wahrscheinlicher, da ja auch der Eisenvitriol bei 100° (wie dies Berzelius angiebt) noch 1 Aeq. Wasser behält.

Ebenso unsicher erscheint mir die Eisenbestimmung, welche durch Abdampfen und Glühen des mit Salpetersäure oxydirten Salzes und Uebersättigung mit Ammon geschah. Es ist in hohem Grade wahrscheinlich, dass sich hierbei einerseits etwas Eisenoxyduloxyd — durch Einwirkung der in höherer Temperatur Reduction bewirkenden Ammoniaksalze — andrerseits aber auch etwas Schwefelsäure respective Schwefeleisen der Glühmasse beigemengt bleiben konnte. Auch möchten wohl so kleine Mengen Glührückstand, wie 85 Mgrm. Eisenoxyd, noch zu keiner Formel berechtigen. Die zweite Eisenbestimmung musste noch ungenauer sein, da dieselbe einfach durch Erhitzen von 2 Grm. nicht oxydirtem Doppelsalz und öfterem Befeuchten mit Ammon bis zu constantem Gewicht des

Digitized by Google

Rückstandes ausgeführt wurde. Hierbei ist es so gut wie gewiss, dass die eben besprochenen Nebenreactionen in noch erhöhterem Maasse auftreten müssen, somit also auch hierdurch keine richtige Formel berechnet werden kann.

Bei meiner Untersuchung ging ich von dem Princip aus, den Gehalt der Substanz an Eisen, Schwefelsäure und Ammon direct zu bestimmen und darnach den Wassergehalt als Differenz vom Gesammtgewicht zu berechnen.

Die technisch grössten Schwierigkeiten bot Anfangs die Bestimmung des Ammons, jedoch gelang es mir später, deren Ausführung in dieser Beziehung sehr bedeutend zu erleichtern, weshalb ich sie, da man stets die Methode anwenden kann, ausführlicher beschreiben will, als es der eigentliche Zweck dieser Abhandlung erheischt.

Das Ammon lässt sich bekanntlich aus einer mit Aetzkali stark übersättigten Lösung, gleichviel welche anderen Metalloxyde oder Säuren sie sonst enthalte, durch Kochen austreiben und durch Einleiten in gemessene Normalsäure alkalimetrisch bestimmen. Diese Methode ist gewiss die einfachste und oft auch die einzig mögliche. Bei der Ausführung derselben bietet aber das hierbei erfolgende Schäumen oft eine grosse Schwierigkeit, weil man, da die Entwickelungskolben nicht allzu gross sein dürfen, sehr leicht Gefahr läuft, dass ein Uebersteigen erfolgt. Ganz besonders unangenehm ist dieses Schäumen aber dann, wenn die Flüssigkeit, woraus man das Ammon entwickelt, bedeutendere Niederschläge enthält, so dass es, wie z. B. beim Eisendoppelsalz, äusserst schwierig ist, jenes die Analyse sofort verderbende Uebersteigen zu vermeiden. Dazu kommt noch, dass in der Regel ein heftiges Stossen während des Siedens stattfindet, wodurch es mir ein Mal vorkam, dass der Entwickelungskolben zertrümmert wurde.

Diese Uebelstände werden aber sehr leicht beseitigt, wenn man der Flüssigkeit ein annähernd gleiches Volumen starken Alkohol zusetzt und nur eben bis zum deutlichen Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit kocht dann so ruhig wie

Digitized by Google

Wasser, so lange noch Alkohol in derselben enthalten ist; alsdann aber beginnt sie wieder heftiger zu schäumen. In diesem Augenblicke löscht man die Flamme und lässt ruhig noch 1/4 Stunde Alles stehen, da jetzt bereits alles Ammon ausgetrieben ist. Will man noch vorsichtiger sein, so setzt man jetzt den Entwickelungskolben in ein Wasserbad, und erwärmt noch einige Zeit, um die letzten Spuren Ammon auszutreiben.

Das Gas resp. die Dämpfe werden in eine mit zwei durch den Stopfen gehenden Röhren versehene Flasche dicht über die darin enthaltene Säure geleitet, das zweite Rohr dieser Flasche mündet dicht unter dem Stopfen und ist mit einem URohre, welches ebenfalls Säure enthält, verbunden. Die Entwicklungsflasche hat nur eine Rohrleitung, da das Kali am besten in Stangenform gleich zu Anfang in die mit Alkohol versetzte kalte Flüssigkeit gebracht wird. Wegen der langsamen Auflösung desselben und des Alkoholgehalts ist bei sofortigem Schluss des Entwickelungskolbens kein Ammonverlust zu befürchten. Hatte man (was allerdings bequem ist) ein Kautschuckrohr als Verbindung von Entwickelungs- und Absorptionsflasche benutzt, so wird häufig das Destillat von den durch den Alkohol aufgelösten Kautschucktheilchen getrübt; die Titrirung wird aber dadurch nicht beeinträchtigt. Uebrigens ist diese Trübung bei Anwendung von nicht über 1 Decimeter langem Kautschuckrohr (namentlich wenn es öfter gebraucht worden) ziemlich unbedeutend.

In dieser Weise wurde die Bestimmung des Ammongehalts von 5,875 Grm. Eisendoppelsalz vorgenommen. Das Salz war von schwach bläulichgrüner Farbe und obgleich über ein Jahr alt, doch ganz unverwittert.

Es wurden 50 Cc. Normalsalzsäure[1]) und zwar 40 Cc. in die Absorptionsflasche und 10 Cc. in die URöhre

[1]) Es sei hier gleich bemerkt, dass alle angewandten Titerflüssigkeiten vorher ganz genau untersucht wurden, um hierin alle Fehlerquellen zu vermeiden.

Digitized by Google

gebracht. Nach vollendeter Ammonentwickelung wurde eine halbe Stunde stehen gelassen und dann nach Abnahme der Stopfen das U Rohr unter Nachspülen in die Absorptionsflasche entleert. In letzterer wurde durch Zurücktitriren mit $^1/_2$ Normalammon der Ammongehalt zu 0,503 Grm. NH_3 = 0,769 Grm. NH_4O gefunden. Hierauf ging ich zur Schwefelsäurebestimmung über.

Zu diesem Zwecke wurde der Inhalt der Ammon-Entwickelungsflasche in einen $^1/_4$ Literkolben gespült und letzterer bis zur Marke mit destillirtem Wasser gefüllt. Nachdem das Ganze gehörig gemischt, wurden 100 Cc. abfiltrirt, dieses gemessene Filtrat in ein Becherglas gebracht, mit Salzsäure angesäuert, dann mit salpetersaurem Kalk und Aetzammon im Ueberschuss versetzt und zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit schied hierbei alle Kohlensäure als $CaOCO_2$ ab. Nun wurden 100 Cc. $^1/_4$ Normal BaCl Lösung hinzugefügt und weiter erwärmt. Sobald die Flüssigkeit dem Sieden nahe war, und sich der schwefelsaure Baryt ziemlich rasch absetzte, wurde mit $^1/_4$ Normal-Kalichromatlösung zurücktitrirt, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit bei seitlich auffallendem Lichte[1]) schwach gelbgrün gefärbt erscheint.

Es ergab sich, dass die 100 Cc. des Filtrats 0,960 Grm. SO_3, mithin die Gesammtflüssigkeit, welcher 5,875 Grm. Eisendoppelsalz entsprach, 2,5 × 0,960 = 2,400 Grm. SO_3 enthielt.

Der Eisengehalt wurde in einer besonderen Probe der Substanz ermittelt. Zu diesem Zwecke wurden 1,525 Grm. Doppelsalz in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser gelöst und eine arsen- und eisenfreie Stange Zink eingelegt. Nachdem die Flüssigkeit im Sieden völlig farblos erschien,

---

[1]) In der von mir S. 312 publicirten Schwefelsäurebestimmung ist, wie eigentlich selbstverständlich, unter auffallendem Lichte stets seitlich nicht aber von oben auffallendes zu verstehen. Der Ausdruck „auffallendes" Licht soll nur den Gegensatz von durchfallendem bezeichnen, und da letzteres ebenfalls von der Seite beobachtet wird, so glaubte ich das Wort seitlich vermissen zu können.

Digitized by Google

wurde sie von dem Zink abgegossen und unter wiederholtem Nachspülen in einen Kolben gebracht. Alsdann wurde mit Chamäleon (dessen Titer kurz vorher durch Auflösen von 205 Mgrm. Eisendrath genau ermittelt wurde) titrirt, wobei sich zeigte, dass in den 1,525 Grm. Eisendoppelsalz 216,9 Mgrm. Fe entsprechend 278,9 FeO enthalten waren.

Aus diesen Untersuchungen ergiebt sich nun, berechnet für ein Aequivalent Eisendoppelsalz 196 angenommen, folgende Zusammensetzung:

In 196 Grm. $FeOSO_3$, $NH_4OSO_3 + 6$ aq. sind enthalten nach der Analyse:

NH_4O	=	25,66 Grm.	} 141,57 Grm.
SO_3	=	80,06 „	
FeO	=	35,85 „	
HO	=	54,43 „	
Summa		196,00 Grm.	

Bei obiger Zusammensetzung sollen aber 196 Grm. Doppelsalz enthalten:

NH_4O	=	26 Grm.
SO_3	=	80 „
FeO	=	36 „
HO	=	54 „

Vergleicht man die beiden Resultate, so zeigt sich schon hier eine sehr annähernde Uebereinstimmung der Zahlen; besonders charakteristisch aber ist es, dass man gerade den Wassergehalt eher grösser als kleiner findet.

Nimmt man nun mit Rheineck die Zusammensetzung $FeOSO_3NH_4OSO_3 + 5$ aq. und das Atomgewicht des Salzes zu 187 an, so ergiebt sich Folgendes:

In 187 Grm. Doppelsalz sind nach Analyse enthalten:

NH_4O	=	24,48 Grm.
SO_3	=	76,38 „
FeO	=	34,20 „

Die Formel $FeOSO_3$, NH_4OSO_3, 5 aq. würde aber verlangen:

NH_4O	=	26 Grm.
SO_3	=	80 „
FeO	=	36 „

Die Differenzen betragen hier somit durchschnittlich mehr als 3 p.C. der einzelnen Bestandtheile, wogegen sie in

Digitized by Google

der vorigen Zusammenstellung kaum $^1/_8$ p.C. überschreiten und somit als analytische Fehler angesehen werden können.

Ich fühle mich daher berechtigt und verpflichtet, die alte Formel des Eisendoppelsalzes bestehen zu lassen, und kann noch hinzufügen, dass dieses Salz in der That eine vortreffliche Titersubstanz, sowohl wegen seines genau $^1/_7$ betragenden Eisengehalts, als auch wegen seiner Beständigkeit gegen Verwitterung, darbietet. Schon der Umstand, dass dieses Salz genau $^1/_7$ Eisen enthält, welches leicht durch Chamäleon bestimmt werden kann, hätte die Behauptung Rheineck's unmöglich gemacht, wenn er die Substanz direct titrirt hätte. Ob das schwefelsaure Eisenoxydul-Kali, welchem Rheineck l. c. ebenfalls 5 Aequiv. Wasser octroyirt, nicht auch, wie Berzelius angiebt, 6 Aeq. HO enthalte, habe ich nicht untersucht; doch möchte ich der letzteren Angabe um so eher Vertrauen schenken, als Rheineck auch dieses Salz nur bei 110° trocknete. Es wäre jedoch wünschenswerth, wenn noch andere Chemiker die Rheinek'schen Salze untersuchten, damit dergleichen Irrthümer, sowie die von diesem Autor aufgestellte eigenthümliche Hypothese: dass 2 Aeq. HO nöthig sind, um ein chemisches Aequivalent für $RO\,SO_3$ zu bilden, thatsächlich widerlegt werden können.

Angebliche Zersetzungserscheinungen des Manganchlorürs;

von

Dr. K. J. Bayer.

Herr F. W. Krecke hat S. 105 Versuche über die Zersetzungserscheinungen des Manganchlorürs mitgetheilt. — Ich habe die Versuche mit völlig reinem Salze wiederholt, konnte aber bei aller Vorsicht keine Farbenveränderungen wahrnehmen, selbst dann nicht, wenn ich die im Wasserbade

Digitized by Google

concentrirte Lösung zur Trockne brachte, oder sie im Probirröhrchen so lange einkochte, bis sich festes Salz auszuscheiden begann; weder von einer gelben noch rothen, noch grünen Farbe war etwas zu bemerken. Weiter unten erlaube ich mir gleichzeitig, eine einfache Darstellung reiner Manganpräparate zu geben.

Die von Herrn Krecke beobachteten Farbenveränderungen konnten aber leicht hervorgerufen werden, wenn ich der Lösung des $MnCl_2$ etwas Fe_2Cl_6-Lösung (roth und gelb) oder etwas $CoCl_2$-Lösung (blau und grün) hinzufügte. Schon sehr kleine Mengen des $CoCl_2$ genügten, um die grüne Farbe hervorzurufen, die besonders dann sehr schön hervortrat, wenn gleichzeitig etwas Eisen vorhanden war.

Diese Färbung ist so charakteristisch, dass sie sehr gut zur Erkennung kleiner Mengen von Kobalt in concentrirten Manganchlorürlösungen dienen kann.

Die Schlüsse, welche Herr Krecke aus jenen Farbenveränderungen zieht, sind also sämmtlich unrichtig und deuten nichts weiter als Verunreinigungen des $MnCl_2$ durch $Fe_2Cl_6 + CoCl_2$ an. Das wasserfreie $MnCl_2$ ist nicht grün, sondern ein leicht schmelzbarer rother Körper, welcher beim Erkalten zu einer schön krystallinischen Masse mit ähnlichem Glanze wie das $MgCl_2$ erstarrt; und leicht durch blosses Erhitzen des krystallisirten wasserhaltigen Salzes erhalten werden kann, wenn man den Zutritt der Luft möglichst verhindert.

Was nun die Darstellung reiner Manganpräparate betrifft, so verfährt man dabei am besten folgender Maassen:

Die rohen Manganlaugen werden zur Vertreibung des Chlors und der überschüssigen Salzsäure stark concentrirt, sodann stark verdünnt und durch fraktionirte Fällung mit kohlensaurer Natronlösung das Fe_2O_3, Al_2O_3 etc. entfernt. Dabei ist zu beachten, dass auf diese Weise nicht alles Eisen herauszuschaffen ist, und dass ein nicht unbedeutender Theil davon, wie ich schon öfter bemerkte, trotz der Chlorentwicklung als Oxydul sich in der Lösung

Digitized by Google

befindet. Um nun dies Eisen, das Kobalt und Nickel aus der Lösung zu schaffen, braucht man nur die vom kohlensauren Natronniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit mit so viel Schwefelammonium zu versetzen, bis ein Theil MnS mit heraus fällt, und zu digeriren. Alles Fe, Co und Ni geht nun in den Niederschlag, indem derselbe mehr und mehr schwarz wird, und aus der abfiltrirten Flüssigkeit erhält man nun durch weitern Zusatz von Schwefelammonium reines fleischfarbenes MnS, das in irgend einer Säure gelöst völlig reine Manganpräparate liefert.[1])

Schliesslich sei noch bemerkt, dass ich aus einer Lösung des reinen $MnCl_2$ in Wasser durch allmähliches Verdunstenlassen bei gewöhnlicher Temperatur grosse monokline Krystalle von der Formel $MnCl_2 + 5$ aq. erhielt, die nur in sehr feuchter Luft zerflossen.

Da ich es aus reinem bis auf $^1/_{100,000}$ ausgewaschenem MnS darstellte, so führte ich blos die Wasserbestimmung aus, und zwar so, dass ich das pulverisirte Salz mit reinem sublimirtem Salmiak innig mengte und bis zur Vertreibung desselben erhitzte.

Ich erhielt:

	Berechnet	Gefunden
$MnCl_2$	58,32	57,38
$5\,H_2O$	41,68	42,62.

Der Fehler von 1 p.C. H_2O, das ich zu viel fand, rührt wohl daher, dass ich das Salz bei der jetzt herrschenden Schwüle zwischen Papier nicht völlig trocken erhalten konnte. Das zurückbleibende $MnCl_2$ löste sich fast ganz klar in Wasser auf.

Brünn, den 24. Mai 1872.

---

[1]) Ein völlig eisenfreies Manganchlorür gewinnt man bekanntlich leicht dadurch, dass man die durch Behandlung von Braunstein mit Salzsäure, also bei der Chlorbereitung erhaltene, klar filtrirte Lösung zur Trockne eindampft und den Salzrückstand in einem hessischen Tiegel im Kohlenofen gelinde glüht. Die geglühte Masse, mit Wasser ausgelaugt, giebt eine von Eisen absolut freie Lösung reinen Manganchlorürs. H. K.

Digitized by Google

Ueber Darstellung von Propionsäure aus Milchsäure;

von

Dr. **August Freund.**

Nachdem einmal die Beziehungen der Milchsäure zur Propionsäure erkannt waren, und man die erstere nach Prof. Kolbe als Oxypropionsäure aufzufassen gelernt hat, musste man erwarten, dass es gelingen werde, durch directe Reduction derselben Propionsäure zu erhalten, zumal dies bereits Ulrich auf indirectem Wege gelungen war.[1])

Diese Voraussicht ist denn auch in der That durch Lautemann bestätigt worden, indem derselbe nachgewiesen hat, dass durch Einwirkung von Jodwasserstoff die Milchsäure in Propionsäure umgewandelt wird.[2])

Da jedoch Lautemann bei seinem Versuche einzig die Absicht gehabt zu haben scheint, für die Kolbe'sche Anschauungsweise einen weiteren Beleg zu liefern, ohne ein praktisches Interesse damit zu verknüpfen, (wofür hauptsächlich der Umstand spricht, dass er die Propionsäure in freiem Zustande nicht dargestellt, und ebenso wenig über das Gewichtsverhältniss der gebildeten Propionsäure zur verwendeten Milchsäure irgend welche Angaben gemacht hat) — so wiederholte ich seinen Versuch in etwas abgeänderter Weise, vorzüglich in der Absicht, um zu ermitteln, in wiefern eine Reduction der Milchsäure durch Jodwasserstoff unter gewöhnlichem Luftdrucke möglich sei, und ob in Anbetracht der Leichtigkeit der Beschaffung grösserer Mengen von Milchsäure, diese letztere nicht mit Vortheil zur Darstellung von Propionsäure verwendet werden könnte.

Meine in dieser Richtung angestellten Versuche haben insofern ein befriedigendes Resultat ergeben, dass ich in

[1]) Ann. Chem. Pharm. **109**, 271.
[2]) Ann. Chem. Pharm. **113**, 217.

Digitized by Google

der angenehmen Lage bin, nicht bloss die Angaben Lautemann's bestätigen zu können, sondern auch über eine Darstellungsweise von Propionsäure zu berichten, welche es ermöglicht, diese Säure auf vortheilhafte Art aus Milchsäure zu gewinnen.

Behufs der Darstellung von Propionsäure werden zunächst 60 Grm. Jod in 140 Grm. Wasser suspendirt und mittelst Schwefelwasserstoffs in Jodwasserstoff umgewandelt.

Die wässerige Säure wird hierauf vom ausgeschiedenen Schwefel abgegossen, mit 60 Grm. syrupdicker Milchsäure in eine Retorte gebracht und nun etwa 100 Grm. Flüssigkeit abdestillirt.[1])

Der in der Retorte gebliebene Rückstand (eine gesättigte wässerige Lösung von Jodwasserstoff und Milchsäure[2]) wird hierauf am rückfliessenden Kühler etwa vier Stunden lang über freiem Feuer zum Sieden erhitzt.

Nach dieser Zeit stellt der Retorteninhalt eine intensiv braun gefärbte Flüssigkeit vor, und im Kühlrohr finden sich Krystalle von ausgeschiedenem Jod.

Diese letzteren werden nun mit den oben erwähnten 100 Grm. Destillats in die Retorte gespült, hierauf das Ganze in eine Flasche gethan und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das ausgeschiedene Jod wieder in Jodwasserstoff überführt.

Dann lässt man durch Schütteln den ausgeschiedenen Schwefel zusammenballen, giesst die nun wieder farblos gewordene Flüssigkeit in die Retorte zurück, und destillirt abermals 100 Grm. ab, worauf der Rückstand wie oben vier Stunden lang erhitzt wird.

---

[1]) Ich bediente mich mit Vortheil einer mit Kupfer beschlagenen Retorte.

[2]) Selbstverständlich kann statt dieser Operation eine wie immer dargestellte rauchende Jodwasserstoffsäure in einer dem erwähnten Jodgehalte entsprechenden Menge mit der Milchsäure vermischt und sofort am rückfliessenden Kühler erhitzt werden. Nach dem Erhitzen werden dann statt obigen Destillats 100 Grm. reines Wasser zur Verdünnung benützt, u. s. w. verfahren.

Digitized by Google

Nachdem man so etwa 6—7 Mal dieselbe Operation wiederholt hat, ist die sämmtliche Milchsäure reducirt, und die gebildete Propionsäure findet sich in den 100 Grm. Destillats neben etwas Jodwasserstoff vor.

Wird nun dieses Destillat mit etwa 50 Grm. Wasser verdünnt und so lange destillirt, als noch das Ueberdestillirende in einer Lösung von propionsaurem Blei keinen merklichen Niederschlag von Jodblei erzeugt, so erhält man eine fast reine Lösung von Propionsäure.

Diese wird nun mit kohlensaurem Natron neutralisirt, allenfalls die geringe Menge Jodnatriums, welche der Lösung beigemengt sein kann, mittelst propionsauren Bleis in propionsaures Natron und sich ausscheidendes Jodblei umgewandelt, und nach dem Abfiltriren dieses letzteren zur Trockne gebracht.

Das trockene propionsaure Natron braucht nur noch geschmolzen, und nachdem es wieder erstarrt ist, gepulvert und mittelst trockenen Salzsäuregases, wie dies Prof. Linnemann[1]) angegeben hat, zerlegt zu werden, um daraus die Propionsäure zu erhalten.[2])

Ich erhielt so als Mittel mehrerer Versuche etwa 62 p.C. von der verwendeten Milchsäure an propionsaurem Natron, und aus diesem 61—62 p.C. reiner, constant bei 139° siedender Propionsäure nebst etwa 12 p.C. Vorlauf und einer geringen Menge bei der fractionirten Destillation der rohen Säure bleibenden Rückstandes.

Der Theorie nach sollten bekanntlich 77 p.C. Säure aus dem propionsauren Natron gewonnen werden.

Um zu constatiren, ob neben Propionsäure nicht auch Essigsäure gebildet ist (zumal da während der Reaction, wovon weiter unten die Rede sein wird, Acetaldehyd entsteht), habe ich einen Theil des bei Fractionirung der

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **160**, 197.

[2]) Sollte die rohe Propionsäure durch Jod gefärbt sein, so schüttelt man dieselbe mit etwas Quecksilber, und unterwirft sie dann erst der fractionirten Destillation.

Digitized by Google

rohen Propionsäure unterhalb 139° siedenden Antheils mit Silberoxyd neutralisirt und von dem erhaltenen Silbersalze, ebenso das zuerst auskrystallisirte, wie auch das aus der letzten Mutterlauge durch Verdunsten im Wasserbade gewonnene zur Bestimmung des Silbergehaltes verwendet. Auch wurde durch Wägen der Mutterlauge und des nach deren Eintrocknen zurückgebliebenen Salzes dessen Löslichkeit bestimmt.

19,65 Grm. der + 25° zeigenden Mutterlauge hinterliessen 0,1775 Grm. — 1 Theil des Salzes bedurfte demnach bei 25° 109,7 Theile Wassers zu seiner Auflösung.

Linnemann fand für die Temperatur von + 18° das Löslichkeitsverhältniss des propionsauren Silbers 1:119. — Bei den Silberbestimmungen gaben:

a. 0,7017 Grm. des zuerst auskrystallisirten Salzes, durch Fällung mit HCl, 0,5535 Grm. Chlorsilber — entspr. 59,36 p.C. Silber.
b. 0,1775 Grm. des Salzes aus der Mutterlauge, ebenso 0,1375 Grm. AgCl — entspr. 58,30 p.C. Ag. — Propionsaures Silber enthält 59,66 p.C. Silber.

Das Löslichkeitsverhältniss, wie auch die Silberbestimmungen des aus dem unterhalb 139° überdestillirten Antheil der Propionsäure dargestellten Salzes lassen es demnach unzweifelhaft erscheinen, dass darin keine Essigsäure vorhanden war.

Da bei Reduction der Milchsäure ausser Propionsäure nur noch eine verhältnissmässig äusserst geringe Menge einer festen, aus Alkohol in farblosen, stark glänzenden langen Nadeln krystallisirenden Substanz erhalten wurde, die Ausbeute an Propionsäure aber um etwa 35 p.C. der Theorie nachstand, so musste ich annehmen, dass möglicher Weise die Reaction von Jodwasserstoff sich auch auf einen Theil der gebildeten Propionsäure erstrecke und diese letztere zu Propionaldehyd reducire, der Aldehyd aber, als leicht flüchtige Substanz, während des mehrstündigen Erhitzens am rückfliessenden Kühler sich ver-

Digitized by Google

flüchtige, — oder, dass überhaupt anderweitige flüchtige Producte neben Propionsäure entstehen.

Um hierüber Aufschluss zu erhalten, wurde bei einem neuen Versuche das obere Ende des Kühlers mit einer nach abwärts gebogenen, in der Mitte kugelförmig erweiterten Röhre verbunden, und das untere Ende derselben in ein mit Wasser gefülltes Fläschchen getaucht.[1]) Während des Erhitzens am rückfliessenden Kühler konnte nun eine spärliche Entwickelung eines mit bläulicher Flamme brennbaren Gases beobachtet werden, so wie auch, dass das im Fläschchen befindliche Wasser einen entschieden aldehydartigen Geruch annahm.

Nach beendeter Reaction wurde von dem im Fläschchen befindlichen Wasser der Aldehyd bei gelinder Wärme in ein kleines Kölbchen abdestillirt, nachdem dasselbe zuvor mit etwas Wasser gefüllt und dann mit dem unteren Ende eines Kühlers verbunden worden war. Das so erhaltene, neutral reagirende Destillat wurde hierauf in demselben Kölbchen so lange mit Silberoxyd gelinde digerirt, bis der Aldehydgeruch verschwand. Dann wurde zum Kochen erhitzt und filtrirt.

Beim Erkalten krystallisirte ein Silbersalz in dünnen platt gedrückten Nadeln vom Ansehen des essigsauren Silbers.

Nachdem man es von der Mutterlauge getrennt und längere Zeit über Schwefelsäure getrocknet hatte, wurde davon eine Silberbestimmung gemacht.

0,4505 Grm. gaben mit HCl gefällt 0,3851 Grm. AgCl, entsprechend 64,33 p.C. Ag.

Der gefundene Silbergehalt stimmt mit dem für essigsaures Silber berechneten — 64,67 p.C. — nahe überein, was dafür spricht, dass der gebildete Aldehyd nicht wie ich anfänglich glaubte Propion- sondern Acetaldehyd war.

---

[1]) Die Erweiterung war der im Fläschchen befindlichen Menge Wasser angepasst und diente dazu, um zu verhindern, dass beim Abkühlen der Retorte das im Fläschchen befindliche Wasser in diese letztere zurücksteige.

Digitized by Google

Derselbe Aldehyd konnte übrigens auch in dem die Propionsäure enthaltenden Destillate nachgewiesen werden.

Es wurde zu diesem Zwecke, nachdem es mit kohlensaurem Natron neutralisirt war, aus einer Retorte zum Theil abdestillirt, und das Destillat wie oben mit Silberoxyd behandelt.

0,295 Grm. des daraus erhaltenen Silbersalzes lieferten 0,2545 Grm. AgCl, entspr. 64,92 p.C. Ag, welcher Gehalt ebenso mit dem des oben erwähnten Salzes, als auch mit jenem des essigsauren Silbers übereinstimmt.

Ueber die Natur des neben Aldehyd auftretenden Gases, und ebenso über die des früher erwähnten festen Körpers war ich bisher nicht in der Lage mir näheren Aufschluss zu verschaffen, beabsichtige jedoch die Propionsäure in grösserem Maassstabe darzustellen und hoffe dann Gelegenheit zu haben auch über diese Körper Näheres berichten zu können. Zu diesem Zwecke muss ich mir jedoch vorerst eine genügende Menge Milchsäure verschaffen, womit ich eben beschäftigt bin.

Berücksichtigt man, dass bei obiger Darstellung von Propionsäure nach beendeter Reduction der Milchsäure immer wieder fast sämmtliche Jodwasserstoffsäure in einer solchen Form zurückbleibt, dass dieselbe sogleich zu neuer Reduction dienen kann, — dass ferner die zu verwendende Milchsäure durchaus nicht völlig rein zu sein braucht[1]), eine solche aber ohne grosse Mühe in jeder beliebigen Menge beschafft werden kann, — so muss man zugestehen, dass diese Methode recht gut für eine

---

[1]) Eine Milchsäure, wie man sie durch Zerlegung des 1—2 Mal umkrystallisirten milchsauren Kalkes mittelst Schwefelsäure erhält, genügt vollkommen.

Digitized by Google

fabrikmässige Darstellung der Propionsäure sich eignet und man kann demnach erwarten, dass diese Säure nun bald einen allgemein zugänglichen Handelsartikel abgeben wird.

Es könnte allenfalls der Einwurf gemacht werden, dass ein so oft wiederholtes Erhitzen, Verdünnen, mit Schwefelwasserstoff Sättigen, Abdestilliren und Wiedererhitzen, mühevoll und zeitraubend sei. Dieser Einwurf wäre aber nur dann begründet, wenn man mit kleinen Mengen von Milchsäure arbeiten wollte und es ausserdem auf vollständige Reduction derselben abgesehen hätte.

Beim Arbeiten jedoch mit grösseren Mengen wird sich die Mühe vollkommen lohnend erweisen, zumal man während des Erhitzens am rückfliessenden Kühler (besonders bei Anwendung von Leuchtgas) den einmal in Gang gesetzten Apparat beinahe gar nicht zu beaufsichtigen braucht, und dann auch ein 4—5 Mal wiederholtes Erhitzen hinreichend sein würde, da schon nach viermaligem Erhitzen der grösste Theil der Milchsäure reducirt ist und eben nur zur völligen Reducirung ein sechs bis siebenmaliges Wiederholen dieser Operation nöthig ist.

Uebrigens wird auch diese Methode, wie jede andere, einer Vereinfachung fähig sein, und es wird eben vom Praktiker abhängen sich darein zu finden.

Lemberg, den 28. Mai 1872.

Digitized by Google

Ueber eine neue Reihe organischer Säuren;

von

Peter Griess.

Schon öfters habe ich eine basische Verbindung von der Zusammensetzung $C_{10}H_{12}N_2O_3$ erwähnt, welche neben anderen Producten entsteht, wenn man eine kalt gesättigte alkoholische Lösung von Amidobenzoësäure mit Cyangas behandelt. Von der Ansicht ausgehend, dass diese Verbindung durch Vereinigung von Cyansäure mit Amidobenzoësäure-Aethyläther entstanden sei, habe ich schon vor längerer Zeit versucht[1]), dieselbe durch Einwirkung von cyansaurem Kali auf salzsauren Amidobenzoësäure-Aethyläther darzustellen, nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_9H_{11}NO_2, HCl}_{\text{Salzsaurer Amidobenzoësäure-Aethyläther.}} + \underbrace{Ka, CNO}_{\text{Cyansaures Kali.}} = \underbrace{C_{10}H_{12}N_2O_3}_{\text{Basische Verbindung.}} + \underbrace{KaCl}_{\text{Chlorkalium.}}$$

Obwohl sich nun diese Reaction auch ganz genau im Sinne der gegebenen Gleichung vollzog, so zeigte sich doch, dass der dabei entstehende Körper $C_{10}H_{12}N_2O_3$, was seine chemischen und physikalischen Eigenschaften anbelangt, von der gleich zusammengesetzten basischen Verbindung durchaus verschieden ist. Ich habe bereits früher näher dargethan[2]), dass derselbe als Aethyläther der Uramidobenzoësäure zu betrachten ist.

Nachdem ich so gefunden hatte, dass die Synthese der in Rede stehenden basischen Verbindung auf die angegebene Weise nicht ausgeführt werden kann, glaubte ich dieses Ziel durch Einwirkung von cyansaurem Aethyl auf Amidobenzoësäure erreichen zu können, gemäss nachstehender Gleichung:

$$\underbrace{C_7H_7NO_2}_{\text{Amidobenzoësäure.}} + \underbrace{C_3H_5NO}_{\text{Cyansaures Aethyl.}} = \underbrace{C_{10}H_{12}N_2O_3}_{\text{Basische Verbindung.}}$$

---

[1]) Dies Journal [2] 4, 294.

[2]) A. a. O. S. 293.

Digitized by Google

Der Versuch hat ergeben, dass sich diese beiden Körper in der That mit Leichtigkeit zu einander addiren, dass aber das so entstehende Product weder mit der basischen Verbindung, noch auch mit dem Uramidobenzoësäure-Aether identisch ist. Diese dritte Verbindung von der Zusammensetzung $C_{10}H_{12}N_2O_3$ zeigt die Eigenschaften einer Säure, welche sich mit Basen zu wohl charakterisirten Salzen vereinigt. In dem Nachfolgenden soll dieselbe etwas näher beschrieben werden.

Die Darstellung dieser neuen Säure ist äusserst einfach und geschieht am besten in der Weise, dass man Amidobenzoësäure in kalt gesättigter alkoholischer Lösung mit cyansaurem Aethyl — beide Körper im Verhältniss ihrer Atomgewichte genommen —, versetzt. Es tritt dabei Wärmeentwicklung ein und nach Verlauf von ungefähr 12 Stunden erhält man eine reichliche Ausscheidung weisser Krystalle, welche die neue Säure in einem fast reinen Zustande darstellen. Trennt man diese Krystalle von der Mutterlauge und lässt man letztere dann verdunsten, so wird eine weitere Quantität der Säure erhalten. Einmaliges Umkrystallisiren derselben aus sehr verdünntem Weingeist, wenn nöthig unter Zusatz von etwas Thierkohle, liefert sie sofort rein zur Analyse. Die für dieselbe aufgestellte Formel $C_{10}H_{12}N_2O_3$ wird durch die nachstehenden analytischen Resultate bestätigt:

0,356 Grm. bei 110° getrocknet gaben 0,753 Grm. Kohlensäure und 0,1855 Grm. Wasser. 0,312 Grm. gaben 33,5 Cc. Stickstoff von 0° und 760 Mm. Druck.

		Berechnet	Gefunden
C_{10}	120	57,69	57,68
H_{12}	12	5,77	5,79
N_2	28	13,46	13,49
O_3	48	23,08	—
	208	100,00.	

Diese neue Säure ist selbst in kochendem Wasser nur sehr schwer löslich und krystallisirt daraus, als auch aus kochendem verdünntem Weingeist in feinen weissen glänzenden Nadeln. Von heissem Alkohol wird sie sehr

Digitized by Google

leicht aufgenommen, von kaltem aber und Aether ziemlich schwierig. Lässt man ihre kalte alkoholische Lösung freiwillig an der Luft eindampfen, so erhält man die Säure in sechsseitigen Täfelchen oder kleinen Prismen krystallisirt. Sie zeigt eine stark saure Reaction auf Pflanzenfarben und neutralisirt selbst die stärksten Basen vollständig. In höherer Temperatur schmilzt sie zu einem gelblichen Oele, welches sich bei längerem Erhitzen, unter Aufschäumen und Entwicklung eines stechenden Geruchs, in eine neutrale, in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche Substanz verwandelt. Ausser dass sie davon gelöst wird, bewirkt selbst kochende concentrirte Salzsäure keine Veränderung dieser neuen Säure; sehr concentrirte Kalilauge dagegen zersetzt sie bei längerem Erhitzen unter Bildung ammoniakalisch riechender Dämpfe. Durch sehr starke Salpetersäure wird sie in eine in gelben Nadeln krystallisirende Nitroverbindung übergeführt.

Von den Salzen dieser Säure habe ich nur zwei dargestellt.

Bariumsalz $(C_{10}H_{11}N_2O_3)_2$, Ba. Es krystallisirt in mikroskopischen Nädelchen, welche in der Regel warzenförmig vereinigt und selbst in kaltem Wasser leicht löslich sind.

0,319 Grm. bei 110° getrocknet gaben 0,1145 Grm. kohlensaures Barium.

Berechnet	Gefunden
$\underbrace{(C_{10}H_{11}N_2O_3)_2, Ba}_{Ba = 24,86}$	24,93

Im lufttrockenem Zustande enthält dieses Salz drei Mol. Krystallwasser.

$\underbrace{(C_{10}H_{11}N_2O_3)_2, Ba + 3H_2O}_{3H_2O = 8,93}$	Gefunden
	9,25

Silbersalz $(C_{10}H_{11}N_2O_3)$, Ag. Versetzt man die sehr verdünnte heisse ammoniakalische Lösung der Säure mit salpetersaurem Silber, so scheidet sich dasselbe beim Erkalten in weissen schmalen Blättchen ab.

Digitized by Google

0,192 Grm. bei 110° getrocknet hinterliessen beim Glühen 0,066 Grm. Ag.

$\underbrace{(C_{10}H_{11}N_2O_3), Ag}$	Gefunden
Ag = 34,37	34,29

Bezüglich der Constitution dieser Säure bemerke ich nur, dass ich geneigt bin, sie als Aethyluramidobenzoësäure aufzufassen, eine Ansicht, welche in der Formel $C_6H_4\left(\begin{matrix}CO\\C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N_2\Big)'$, $(CO_2H)'$ ihren Ausdruck findet; wogegen ich den ihr isomeren Aether der Uramidobenzoësäure in folgender Weise constituirt betrachte:

$$C_{10}H_{12}N_2O_3 = C_6H_4\left(\begin{matrix}CO\\H_3\end{matrix}\right\}N_2\Big)', (CO_2, C_2H_5)'.$$

Was übrigens die rationelle Zusammensetzung der damit gleichfalls isomeren basischen Verbindung anlangt, so kann ich es bis jetzt nicht wagen, darüber auch nur eine Vermuthung auszusprechen.

Lässt man cyansaures Aethyl auf Amidodracylsäure und Anthranilsäure einwirken, so werden der vorerwähnten entsprechende Säuren erhalten, die ich jedoch vorläufig nicht näher beschreiben will. Ich bemerke nur, dass namentlich die so aus Amidodracylsäure entstehende Säure der Aethyluramidobenzoësäure zum Verwechseln ähnlich ist.

Nachschrift.

Cahours und Gal haben schon vor einiger Zeit eine Mittheilung „Ueber einige neue Körper, welche durch die Vereinigung von Cyansäure und verschiedenen cyansauren Aethern mit den Aethern der Amidosäuren der aromatischen Reihe entstehen", veröffentlicht. Die Resultate dieser Untersuchung waren mir bisher nur auszugsweise durch die Zeitschr. der Chem. 7, 282 bekannt geworden und erst vor einigen Tagen hatte ich Gelegenheit,

Digitized by Google

die betreffende Originalabhandlung (Compt. rend. **71**, 462) zu Gesicht zu bekommen. Aus einer kurzen Bemerkung in der letztern schliesse ich nun, dass die genannten Chemiker die oben beschriebene Aethyluramidobenzoësäure ebenfalls bereits beobachtet haben müssen, indem sie sagen, dass sich auch „die freie Amidobenzoësäure, Amidocuminsäure und Amidoanissäure mit cyansaurem Aethyl verbinden können und dass die dabei entstehenden Körper denjenigen aus den betreffenden Aethern sehr ähnlich seien." Trotz dieser Bemerkung aber habe ich mich nicht entschliessen können, die Veröffentlichung der vorliegenden Abhandlung zu unterdrücken und zwar deshalb nicht, weil ich die darin beschriebenen Versuche ausführte, ohne von der betreffenden Angabe von Cahours und Gal die geringste Kenntniss zu haben, ja zum Theil schon lange vorher, ehe die gedachte Originalabhandlung dieser Chemiker im Druck erschien.

Wie man leicht einsehen wird, stehen ja diese an und für sich sehr nahe liegenden Versuche im innigen Zusammenhang mit den Arbeiten, welche mich schon seit den letzten fünf Jahren beschäftigen, und deren Resultate ich zum Theil bereits in vorläufigen Notizen bekannt gemacht habe.

Ueber einen Aldehyd-Alkohol;

von

Ad. Wurtz.

(Aus Compt. rend. **74**, 1361; 1872.)

Gegenstand dieser Mittheilung ist ein Körper, welcher wenigstens unter den Substanzen, deren Constitution aufgeklärt ist, einem neuen Typus in der organischen Chemie anzugehören scheint. Derselbe ist ein Derivat des Aldehyds und spielt zugleich die Rolle eines Aldehyds und

Digitized by Google

Alkohols. Der neue Körper ist ein Polymeres des gewöhnlichen Aldehyds C_2H_4O, seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_4H_8O_2$. Er entsteht unter folgenden Umständen:

Ueberlässt man ein Gemenge von reinem Aldehyd, Wasser und Salzsäure sich selbst, so färbt sich die Anfangs farblose Flüssigkeit röthlich gelb um so intensiver, je mehr Salzsäure angewandt wird. Es empfiehlt sich, auf 1 Theil Aldehyd mindestens 1 Theil Wasser und 2 Theile Salzsäure von 21° Baumé zu nehmen.

Man mischt zuerst das Aldehyd mit Wasser von 0°, stellt das Gemenge in eine Kältemischung, und fügt allmählich auf — 10° abgekühlte Salzsäure hinzu. Bleibt die Temperatur sehr niedrig, so färbt sich die Flüssigkeit nicht und erstarrt zuweilen zu einer Krystallmasse von Paraldehyd[1]). Sie wird über 0° wieder flüssig und färbt sich nach und nach beim Stehen. Hat die gelbe Flüssigkeit den Geruch nach Aldehyd und Paraldehyd beinahe verloren, so neutralisirt man mit Sodakrystallen und schüttelt öfters mit Aether. Ist der Aether abdestillirt, so hinterbleibt eine durchscheinende, schwach gefärbte Flüssigkeit, welche beim Abkühlen syrupartig wird. Destillirt man dieses Product im Vacuum, so geht zuerst Aether, dann Wasser, endlich zwischen 90° und 105° bei einem Quecksilberdruck von 20 Mm. eine ganz farblose Flüssigkeit über, welche beim Erkalten consistent wird und wie concentrirtester Zuckersyrup aussieht. Dieser Körper ist der Aldehyd-Alkohol, den ich kurz Aldol nennen will.

Der Körper ist bei 0° so zähe, dass man das Gefäss umdrehen kann, ohne dass er ausfliesst. Ist er beim Erwärmen flüssig geworden, so dauert es bei 0° einige Stunden, bis er in den früheren Zustand zurückkehrt. Sein spec. Gewicht bei 0° ist 1,1208, bei 16° 1,1094, bei

---

[1]) Ich habe constatirt, dass eine Mischung von Paraldehyd und Salzsäure unter denselben Bedingungen, wie das Aldehyd selbst, den neuen Körper liefert.

Digitized by Google

49,6° 1,0819. Er ist stark lichtbrechend. Der Brechungsindex für gelbes Licht ist 1,458, für rothes 1,455.

Der Körper hat einen starken aromatischen und zugleich bittern Geschmack; ist in allen Verhältnissen in Wasser und Alkohol, auch in Aether löslich. In reinem Zustand giebt er mit Wasser eine klare Lösung.

Bei 100° zersetzt sich das Aldol noch nicht merklich. Unter einem Druck von 20 Mm. destillirt es bei etwa 90° über. Wenn man dasselbe jedoch über 100° erhitzt, so fängt es an, bei 135° sich in Crotonaldehyd und Wasser zu zersetzen. Bei 150° bleibt nur wenig einer kaum gefärbten zähen Flüssigkeit übrig. Erhitzt man schnell, so schreitet die begonnene Zersetzung auch ohne Wärmezufuhr von selbst mit knisterndem Geräusch fort.

Das so erhaltene Crotonaldehyd besitzt den charakteristischen Geruch, den Siedepunkt (103°) und die Zusammensetzung des von Kekulé durch Einwirkung von Salzsäure auf Aldehyd in der Wärme erhaltenen Products. Wahrscheinlich hat sich bei dieser Reaction Aldol gebildet, dem bei der Siedetemperatur der Salzsäure Wasser entzogen wird:

$$\underbrace{C_4H_8O_2}_{\text{Aldol}} = \underbrace{C_4H_6O}_{\text{Crotonaldehyd.}} + H_2O$$

Das Aldol reducirt energisch ammoniakalische Silberlösung und erzeugt einen schönen Silberspiegel. Ebenso reducirt es alkalische Kupferlösung unter Bildung eines röthlichen Niederschlags, der neben Kupferoxydul einen harzigen Körper enthält, welcher durch Alkohol und Aether leicht entfernt werden kann.

Erhitzt man das Aldol mit Eisessig, so zerfällt es in Crotonaldehyd und Wasser. Wird es mehrere Tage lang im Wasserbad mit seinem dreifachen Gewicht Essigsäureanhydrid erwärmt, so findet Vereinigung statt. Auf Zusatz von kaltem Wasser fällt ein öliger Körper aus, dessen Gewicht bei einem Versuch das Doppelte von dem des angewandten Aldols betrug. Bei der sofortigen Destillation

Digitized by Google

im Vacuum ging zuerst Essigsäure-Anhydrid über, dann wurden zwei Acetate erhalten, von denen das eine bei 100 bis 110°, das andere bei 150 bis 160° (Druck von 20 Mm.) überging. Bei 160° war nur eine sehr geringe Menge eines dickflüssigen Products übrig.

Das erste Acetat ist eine farblose, neutrale Flüssigkeit, in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich; seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_4H_7O\,(C_2H_3O_2)$. Mit Wasser auf 100° erwärmt zersetzt es sich unter Bildung von Essigsäure und löst sich auf. Beim Erhitzen mit Barytwasser auf 100° entsteht essigsaurer Baryt; zugleich scheiden sich gelbe harzige Flocken aus, wahrscheinlich Aldehydharz, welches sich durch Einwirkung des überschüssigen Baryts bilden kann.

Das Acetat, welches zwischen 150 und 160° überging, lieferte bei der Analyse Zahlen, welche der Formel $C_4H_6\,(C_2H_3O_2)_2$, dem Diacetat des Crotonaldehyds sehr nahe kommen. Dieser Körper kann entstanden sein durch Zutritt der Elemente von Essigsäureanhydrid zu Crotonaldehyd. Auch könnte er aus einem Triacetat des Aldols entstehen, welches sich bei höherer Temperatur in Essigsäure und Diacetat des Crotonaldehyds spaltet:

$$\underbrace{C_4H_7(C_2H_3O_2)_3}_{\text{Triacetat des Aldols.}} = C_2H_4O_2 + \underbrace{C_4H_6(C_2H_3O_2)_2}_{\text{Diacetat des Crotonaldehyds.}}$$

Ich glaubte in der That zu bemerken, dass die am wenigsten flüchtigen Producte der Einwirkung von Essigsäure-Anhydrid auf Aldol, bei der Destillation eine partielle Zersetzung erleiden unter Ausgabe von Essigsäure.

Das betreffende Acetat ist eine dicke gelbliche Flüssigkeit und tränkt Papier vorübergehend wie ein fettes Oel; es ist unlöslich in Wasser und giebt beim Erwärmen mit Wasser Essigsäure ab. Durch Kochen mit Barytwasser zerfällt es in ein gelbes Harz, welches schon erwähnt wurde, und in ziemlich genau zwei Moleküle Essigsäure auf ein Molekül des Acetats.

Salpetersäure wirkt auf das Aldol ausserordentlich energisch ein. Hat man die Reaction durch Zufügen von

Digitized by Google

Wasser gemässigt, so kann man unter den durch die Gasentwickelung fortgerissenen flüchtigen Producten kleine Mengen des gewöhnlichen Aldehyds nachweisen. Ist viel Wasser zugefügt und nur wenig Säure vorhanden, so wird ein wenig Crotonaldehyd gebildet. Gleichzeitig bräunt sich die Flüssigkeit. Endlich entstehen durch Oxydation des Aldols mit Salpetersäure mehrere Säuren. Ausser der Oxalsäure, welche bestimmt nachgewiesen wurde, erhielt ich andere Säuren, welche in einer späteren Arbeit beschrieben werden sollen.

Durch Natriumamalgam färbt sich eine Aldollösung schnell gelb, und bald scheiden sich harzige Producte aus. Kühlt man durch eine Kältemischung gut ab, und neutralisirt man die Flüssigkeit hin und wieder mit Salzsäure, so kann man bis zu einem gewissen Grade die Bildung harziger Producte vermeiden. Der wässrigen Lösung können die entstandenen Körper durch Aether entzogen werden. Nach Verdunsten des Aethers bleibt eine dicke Flüssigkeit zurück, welche fast ganz destillirt werden kann, deren Siedepunkt jedoch allmählich von 190 bis 300° steigt.

In Berührung mit concentrirter Jodwasserstoffsäure erwärmt sich Aldol und setzt Flocken ab, welche bald zu einer dicken und sehr veränderlichen, sich schnell bräunenden Flüssigkeit sich umwandeln. Dieselbe wurde nicht analysirt.

Fünffach Chlorphosphor wirkt sehr energisch auf Aldol unter Bildung von Oxychlorid ein. Mässigt man die Reaction im Anfang durch Abkühlen, und erwärmt man zuletzt schwach, um sie zu vollenden, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, ein Gemenge des Oxychlorids und eines gechlorten Körpers, dem wahrscheinlich die Formel $C_4H_7Cl_3$ zukommt. Man erhält letzteres durch Zersetzen des Oxychlorids mit Eisstücken. Eine farblose Flüssigkeit bleibt zurück, welche ich nicht reinigen konnte, da sie bei einem Versuche, sie bei niederem Druck zu destilliren, sich zersetzte. Die zuerst blaue Färbung geht in Braun über, zuletzt tritt Verkohlung ein. Ebenso

Digitized by Google

findet Zersetzung statt, wenn man die Flüssigkeit mit Wasser zu destilliren versucht.

Die eben beschriebenen Reactionen lassen unzweideutig erkennen, dass der neue Körper den zweifachen Charakter eines Aldehyds und eines Alkohols besitzt. Er enthält demnach eine Aldehydgruppe CHO und ein alkoholisches Hydroxyl. Die Art seiner Entstehung, seine Reactionen und besonders die Leichtigkeit, womit er in Crotonaldehyd und Wasser zerfällt, berechtigen zu der Annahme, dass seine Constitution durch folgende Formel ausgedrückt wird:

$$CH_3 - CH(OH) - CH_2 - CHO.$$

Bei seiner Bildung müssen zwei Moleküle Aldehyd auf einander einwirken. Unter dem Einfluss der wasserentziehenden Salzsäure bildet das Atom Sauerstoff und ein Atom Wasserstoff der Gruppe CHO Hydroxyl; aus $CH_3 - CHO$ wird $CH_3 - C(OH)'$. Das Kohlenstoffatom dieser Gruppe, welches so zwei Valenzen eingebüsst hat, strebt sich auf's Neue zu sättigen. Es entnimmt dem zweiten Molekül Aldehyd ein Wasserstoffatom und schliesst sich an ein Kohlenstoffatom desselben Moleküls an:

$$\underbrace{\begin{matrix} CH_3 - C[HO] \\ C[H]H_2 - CHO \end{matrix}}_{\text{2 Mol. Aldehyd.}} = \underbrace{CH_3 - CH(OH) - CH_2 - CHO}_{\text{1 Mol. Aldol.}}$$

Der durch wirkliche Synthese so gebildete Körper ist demnach an dem Ende Aldehyd, in der Mitte secundärer Alkohol. Das oben beschriebene Monoacetat würde folgende Constituirung haben:

$$\underbrace{CH_3 - CH(OC_2H_3O) - CH_2 - CHO}_{\text{Monoacetylirtes Aldol.}}$$

Die aufgestellte Formel des Aldols würde in einfachster Weise auch sein Zerfallen in Wasser und Crotonaldehyd erklären:

$$\underbrace{CH_3 - CH.OH - CH_2 - CHO}_{\text{Aldol.}} = \underbrace{CH_3 - CH = CH - CHO}_{\text{Crotonaldehyd.}} + H_2O$$

Das Aldol ist nicht das einzige Condensationsproduct des Aldehyds durch Einwirkung von Salzsäure. Reagirt

Digitized by Google

diese länger, so nimmt die Flüssigkeit eine bräunliche Färbung an und opalisirt; man neutralisirt und schüttelt mit Aether. In dem Syrup, welcher nach Verdunsten des Aethers zurückbleibt, bilden sich nach einiger Zeit Krystallblättchen mit Perlmutterglanz; endlich gesteht davon das Ganze zu einem dichten Krystallbrei. Dieser wird auf ein Filter gebracht und von der anhaftenden Flüssigkeit mit Hülfe der Luftpumpe befreit. Es hinterbleibt dann eine weisse weiche Masse; man presst dieselbe stark aus, und unterwirft sie im Vacuum der Destillation. Fast Alles ging unter 20 Mm. Druck bei 137° über. Das Destillat ist farblos und sehr dickflüssig, und zeigt im hohen Grade die Erscheinung von Ueberschmelzung (surfusion). Es ist in Alkohol und Aether löslich, wenig löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser. Diese Lösung setzt beim Erkalten Krystalle ab, welche erst bei 155° schmelzen.

Dieser Körper ist das Anhydrid des Aldols; seine Zusammensetzung entspricht genau der Formel: $C_8H_{14}O_3 = (C_4H_7O)_2O$. Er entsteht durch Vereinigung zweier Moleküle Aldol unter Austritt eines Moleküls Wasser. Seine Bildungsweise und Constitution finden in folgenden Formeln einen wahrscheinlichen Ausdruck:

$$\underbrace{\begin{matrix} CH_3-CH[OH]-CH_2-CHO \\ CH_3-CH.O[H]-CH_2-CHO \end{matrix}}_{\text{2 Mol. Aldol.}} = \underbrace{\begin{matrix} CH_3-CH-CH_2-CHO \\ | \\ O \\ | \\ CH_3-CH-CH_2-CHO \end{matrix}}_{\text{1 Mol. des neuen Körpers.}} + H_2O$$

Ist diese Annahme richtig (ich gebe jene Formel mit Vorbehalt), so enthält der neue Körper zwei Gruppen C_4H_7O zusammengehalten durch ein Sauerstoffatom, entsprechend dem Aether, in welchem zwei Gruppen C_2H_5 durch ein Sauerstoffatom zusammengehalten werden. Der Körper steht demnach zum Aldol in demselben Verhältnisse, wie der Aether zum Alkohol. Er enthält zwei Aldehydgruppen CHO und ist auch mit sehr stark reducirenden Eigenschaften begabt. Mit ammoniakalischer

Digitized by Google

Silberlösung erzeugt er schöne Spiegel; die Fehling'sche Flüssigkeit wird energisch davon reducirt.

Das Aldol steht durch seine Neigung, mit den Säuren Verbindungen einzugehen, und durch seine reducirenden Eigenschaften den Zuckerarten nahe. Wie das Aldol ist die Glucose mit ihrem starken Reductionsvermögen zugleich Aldehyd und Alkohol. Bei der Bildung der Glucose und analoger Körper durch die Vorgänge in der Natur spielen vermuthlich die Aldehyde eine wichtige Rolle wegen der Neigung der Aldehydgruppe CHO Hydroxyl zu bilden und darauf den Wasserstoff und den Kohlenstoff eines andern Moleküls zu binden. Ich möchte die Aufmerksamkeit auf diese neue Art der organischen Synthese lenken. Man begreift, dass das einfachste Aldehyd, das Formaldehyd H.CHO bei der Vegetation durch theilweise Reduction eines Moleküls Wasser und eines Moleküls Kohlensäure entstehen kann:

$$CO_2 + H_2O - O_2 = CH_2O$$

und dass durch Condensation mehrerer Moleküle des Formaldehyds Kohlenhydrate entstehen können, welche zugleich Aldehyde und Alkohole sind, in derselben Weise, wie durch Condensation zweier Aldehydmoleküle Aldol gebildet wird.

In jedem Falle würde sich, wenn unter dem Einfluss der Salzsäure zwei Moleküle Formaldehyd sich condensirt haben, der Körper $CH_2OH - CHO$, das erste Aldehyd des Glycols, isomer mit der Glucose, bilden. Ich behalte mir vor, in dieser Richtung begonnene Versuche fortzusetzen.

Schliesslich bemerke ich, dass das Benzoin durch Condensation zweier Moleküle Bittermandelöl entsteht, wie das Aldol aus zwei Aldehydmolekülen. Wären beide Reactionen völlig gleich, so würde die Constitution des Benzoins, eines Aldehyd-Alkohols, durch folgende Formel Ausdruck finden:

$$C_6H_5 - CH.OH - C_6H_4 - CHO.$$

Digitized by Google

Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung;

von

H. Kolbe.

Nicht der pikante Titel vorstehender Abhandlung, sondern der sachliche Inhalt hat mich bewogen, dieselbe in getreuer Uebersetzung in diesem Journal wiederzugeben.

Wurtz hat unsere Kenntnisse des zwar schon viel und vielseitig untersuchten, aber immer noch mangelhaft gekannten Aldehyds des Aethylalkohols durch die interessante Beobachtung bereichert, dass dieses Aldehyd unter dem Einfluss der Salzsäure sich in eine neue polymere Substanz verwandelt, welche er Aldol nennt, und als einen Aldehyd-Alkohol bezeichnet.

Was bedeutet „Aldehyd-Alkohol"? Wurtz lässt uns darüber nicht in Zweifel, denn er sagt, dass dieses Aldol den Charakter sowohl eines Aldehyds wie eines Alkohols besitzt.

Wenn die Sache sich wirklich so verhielte, so wäre das Aldol jedenfalls eine der interessantesten organischen Verbindungen, welche seit Decennien entdeckt worden sind. In Wirklichkeit ist das Wort Aldehyd-Alkohol und die gegebene Interpretation nichts als eine Phrase, die momentan überrascht, bei genauerer Betrachtung aber in Dunst zergeht.

Welche Ansprüche müssen wir an eine Substanz machen, welche den Charakter, also doch auch wohl die Eigenschaften eines Aldehyds haben soll? Ich meine, wir dürfen von einem solchen Körper erwarten, dass er durch geeignete Oxydationsmittel in die dem Aldehyd zugehörende Säure sich verwandelt, oder wie die meisten Aldehyde mit sauren schwefligsauren Alkalien Verbindung eingeht, oder vielleicht mit nascirendem Wasserstoff den zugehörenden Alkohol liefert etc.

Digitized by Google

Man findet in Wurtz's Abhandlung keine Andeutung davon, dass sein Aldehyd-Alkohol eine jener Eigenschaften besitzt. Es genügt ihm, gefunden zu haben, dass das Aldol ammoniakalische Silberlösung reducirt und damit einen schönen Silberspiegel erzeugt, um dasselbe zu einem Aldehyd zu stempeln, um zu beweisen, dass das Aldol „unzweifelhaft" den Charakter eines Aldehyds habe.

Sehen wir zu, wie es sich mit der nach Wurtz's ebenfalls „unzweideutigen" Charakterisirung des Aldols als Alkohol verhält.

Wenn man unter Alkoholen (in specie den normalen primären) Verbindungen versteht, welche leicht einen Austausch der Elemente von Hydroxyl durch Haloide gestatten, welche durch Oxydation Aldehyde und die zugehörenden Säuren liefern, welche mit mehrbasischen Säuren Aethersäuren, wie Aetherschwefelsäure, geben, welche die Substituirung eines Wasserstoffatoms durch Kalium oder Natrium unter Wasserstoffentwickelung gestatten etc., so hat das Aldol, wenigstens so weit Wurtz's Untersuchung desselben reicht, von allen diesen wirklich charakteristischen Eigenschaften der Alkohole nicht eine. Dennoch behauptet Wurtz, dass es den Charakter eines Alkohols besitzt, aus dem einzigen Grunde, weil es bei Behandlung mit Eisessig zwei Verbindungen liefert, welche 1 resp. 2 Atome Acetyl an Stelle von eben so vielen Wasserstoffatomen des Aldols enthalten.

Was würde Wurtz und was würden die Chemiker überhaupt sagen, wenn ich sie mit der Mittheilung überraschte, dass wir solche Aldehyd-Alkohole schon längst kennen? Ich erinnere daran, dass u. A. das Brenzcatechin eben so, vielleicht noch intensiver reducirend wirkt, wie das Aldol und dabei auch von den charakteristischen Eigenschaften der Alkohole in Wurtz's Sinne, eben so viel besitzt als das Aldol.

Würde man zu der Behauptung, das Brenzcatechin gehöre dem von Wurtz erfundenen neuen Typus der Aldehyd-Alkohole an, nicht bedenklich den Kopf schütteln,

Digitized by Google

und nicht mit Recht mir Unklarheit und Verwirrung der chemischen Begriffe vorwerfen?

Mancher erblickt einen Triumph der sog. modernen Chemie darin, dass man nur noch wenig thatsächlichen Materials bedarf, dass man neue Verbindungen blos ganz oberflächlich zu untersuchen braucht, um einen, wie man glaubt, klaren Einblick in deren Struktur, in die chemische Constitution derselben zu thun. Ich habe mich darüber schon früher bei mehreren Gelegenheiten[1]) ausgesprochen und diese grösste Schwäche der sogen. modernen Chemie beleuchtet. Wenn ich an dieser Stelle darauf zurückkomme, so veranlasst mich dazu die bedauerliche Wahrnehmung, dass ein so hervorragender Chemiker wie Wurtz auch in dem Wahne befangen zu sein scheint, das geringe thatsächliche Material, welches er über sein Aldol gesammelt hat, genüge, um damit die chemische Constitution desselben unzweifelhaft festzustellen.

Ich gebe gern zu, und halte es nicht für unwahrscheinlich, dass Wurtz's polymeres Aldehyd, sein Aldol, wirklich ein Aldehyd sei; aber ehe man eine solche Ansicht so bestimmt, so dreist proklamirt, wie Wurtz es gethan, muss man Beweise dafür liefern.

Man begreift in der That nicht, warum Wurtz nicht versucht hat, statt der Salpetersäure andere Oxydationsmittel, wie Chromsäure, Platinmohr plus Sauerstoff, auf sein Aldol einwirken zu lassen, und zu prüfen, ob dasselbe etwa sich zu Isooxybuttersäure oxydire, man begreift nicht, weshalb er dasselbe nicht wenigstens in Verbindung mit saurem schwefligsaurem Kali gebracht hat.

Jeder solide Forscher, dem es nicht darum zu thun ist, etwas pikantes Neues in die Welt zu schicken, sondern dem die Erforschung der Wahrheit Freude macht, würde entweder diese und andere Versuche angestellt

---

[1]) Ueber die Strukturformeln und die Lehre von der Bindung der Atome, dies. Journ. [2] **8**, 127 ff. — Moden der modernen Chemie, dies. Journ. [2] **4**, 241 ff.

Digitized by Google

oder sich gehütet haben, eine unbewiesene Vermuthung als unzweifelhafte Wahrheit zu verkünden.

Aber bei der extremen sog. modernen Chemie ist ja das Experiment von untergeordneter Bedeutung geworden; wo Formeln reden, was bedarf es da noch weiterer Versuche? Auch bei Wurtz's Behauptung, dass das Aldol unzweifelhaft den zwiefachen Charakter eines Aldehyds und eines Alkohols besitzt, hat augenscheinlich die erdachte Formel den Ausschlag gegeben.

Wurtz sagt: die Art der Entstehung des Aldols, seine Reactionen und besonders die Leichtigkeit, womit es in Crotonaldehyd und Wasser zerfällt, berechtigen zu der Annahme, dass seine Constitution durch folgende Formel ausgedrückt wird:

$$CH_3 - CH(OH) - CH_2 - CHO.$$ [1])

Er interpretirt eben diese Formel mit folgenden Worten: „Das Aldol enthält eine Aldehydgruppe und ein alkoholisches Hydroxyl", und fügt gleich darauf hinzu: „Es ist an dem Ende Aldehyd, in der Mitte sekundärer Alkohol".

Welch' reizende Phrase! Die moderne Chemie, welche ja auch schon die Kohlenstoffatome im Benzol schwingen lässt und zählt, wie oft sie bei diesen Schwingungen gegen einander anprallen, ist auf dem besten Wege, in phantastischen Vorstellungen und gesucht unklarer Ausdrucksweise die selige Naturphilosophie zu überbieten.

Welche Fülle neuer Ideen erschliesst uns jene Wurtz'sche Definition von „Aldehyd-Alkohol"? Die Milchsäure ist natürlich ein Säurealkohol, sie enthält in jenem Sinne am Ende Carboxyl und in der Mitte alkoholisches Hydroxyl. Die Amidosalicylsäure ist eine Alkohol-Ammoniak-Säure,

---

[1]) Dass diese Art der Auffassung noch zwei andere ähnliche Formeln zulässt, die nicht mindere Berechtigung haben, lässt Wurtz unberücksichtigt.

Digitized by Google

da sie in der Regel alkoholisches Hydroxyl und ammoniakalisches Amid und am Ende Carboxyl enthält etc.

Wenn zu der Klasse der Aldehyd-Alkohole diejenigen Körper gehören, welche die Aldehydgruppe CHO und ein alkoholisches Hydroxyl besitzen, so hat Wurtz merkwürdiger Weise übersehen, dass das Aldol nicht das erste Glied dieses angeblich neuen Typus organischer Verbindungen ist, und dass wir dieses erste einfachste Glied längst kennen. Wer kennt nicht den Körper, welcher, um mit Wurtz zu reden, am einen Ende aus der Aldehydgruppe CHO und am anderen Ende aus alkoholischem Hydroxyl besteht: CHO OH, die Ameisensäure?

Hat das Aldol, was durch experimentelle Untersuchungen anderer Art, als die von Wurtz, erst noch zu entscheiden ist, wirklich die Zusammensetzung, welche derselbe durch die Formel ausdrückt: $CH_3-CH(OH)-CH_2-CHO$, welche Formel ich in folgende andere, im Wesentlichen gleichbedeutende, zurück zu übersetzen mir gestatte:

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ H \\ HO \end{matrix}\right\} \left.\begin{matrix} C \\ H_2 \end{matrix}\right\} \left.\begin{matrix} C' \\ H \end{matrix}\right\} CO$$

so ist dasselbe, um den Sinn dieser Formel in Prosa auszusprechen, nichts weiter, als das Aldehyd einer Isooxybuttersäure, also eine dem längst bekannten Salicylsäure-Aldehyd analoge Verbindung.

Oxybuttersäure-Aldehyd ist eine Jedem verständliche, nicht misszuverstehende Bezeichnung, Aldehyd-Alkohol ein vieldeutiges unklares Wort, welches höchstens dem chemischen Schüler imponirt oder düpirt.

Warum nun das, was sich mit einer Allen verständlichen präcisen Bezeichnung ausdrücken lässt, in eine unverständliche Phrase kleiden?

Ich erinnere mich des Ausspruchs eines Naturphilosophen, dem es zu prosaisch war, den Diamant als krystallisirten Kohlenstoff zu bezeichnen, und welcher

Digitized by Google

daher sagte: „Der Diamant ist zu sich selbst gekommene Kohle“. Ich meine, das klingt nicht viel barocker, als wenn man sagt: „Das Aldol ist Aldehyd-Alkohol“.

Sorgen wir, dass die Phrase nicht auch in der Wissenschaft Platz greift.

Ueber die chemische Zusammensetzung des Maxit;

von

H. Laspeyres in Aachen.

Von seinen Dienstreisen nach Sardinien brachte im Jahre 1871 und 1872 der hochverdiente Oberingenieur der belgischen Bergwerksgesellschaft Vieille-Montagne, Herr Max Braun auf dem Altenberge unweit von Aachen zwei Stücke eines Bleierzes von der Grube Mala-Culzetta, zwei Meilen östlich von der Stadt Iglesias auf der Insel Sardinien, mit, welches man dort neben Bleivitriol (Anglesit, $PbSO_4$) und Weissbleierz (Cerussit, $PbCO_3$) in Bleiglanz (PbS) höchst selten gefunden hatte, und das man für ein Bleichlorid (Mendipit, $PbCl_2 + 2\,PbO$) halten zu müssen glaubte.

Herr Braun übergab mir nun kürzlich das Mineral zur Bestimmung. Schon Vorprüfungen, besonders chemische und optische, zeigten, dass kein Mineral aus der Gruppe der Bleichloride vorliege, sondern eines aus der Gruppe der Bleisulphocarbonate, aber keins der schon bekannten, weder Leadhillit [$3\,(Pb.CO_3) + Pb.SO_4$] noch Lanarkit [$Pb.CO_3 + PbSO_4$], noch Caledonit [$2\,(PbCO_3) + 3\,(Pb.SO_4) + CuCO_3$], sondern ein neues Hydrosulphocarbonat von Blei, welches ich nach Herrn Max Braun Maxit zu nennen mir erlaubt habe, da der Name Braunit

Digitized by Google

unter den Mineralien schon lange, allerdings in anderem Sinne vergeben ist.

Von diesem bis jetzt noch sehr seltenen Mineral überliess mir Herr Braun bereitwilligst so viel Material, als zur Ermittelung der Eigenschaften desselben, namentlich der quantitativen chemischen Zusammensetzung nothwendig war. Die Resultate dieser chemischen Untersuchungen, die ich mit Assistenz des hier Chemie studirenden Herrn C. Eichhorn im Laboratorium des mir unterstellten Mineraliencabinets des Polytechnikum ausführte, beehre ich mich in diesem Journal den Chemikern vorzulegen, die sich für Mineralchemie interessiren. Die Resultate der physikalischen und mineralogischen Untersuchungen werde ich am Schlusse nur kurz erwähnen, da ich sie in einer mineralogischen Zeitschrift den Fachgenossen bieten werde.

Die qualitativen Proben ergaben die Gegenwart von Bleioxyd, Kohlensäure, Schwefelsäure und Wasser und im Speciellen die völlige Abwesenheit von Chlor, Silber, Arsen, Antimon, Quecksilber und Kupfer.

Wie Leadhillit und Lanarkit löst sich der in Wasser unlösliche Maxit nur theilweise, aber leicht und unter starkem Brausen (CO_2) in kalter und schwacher Salpetersäure; der Rückstand ist eine bläulich-weisse Substanz ($PbSO_4$) in der Form feiner Schüppchen, in die das Mineral beim partiellen Lösen wie Bolus zerfällt; löst sich aber in kochender etwas stärkerer Säure langsam jedoch vollständig auf. Hat man zur lösenden Säure gleich vom Anfang an, damit kein etwa im Minerale vorhandenes Chlor als Gas ausgetrieben werden kann, etwas Silbernitrat zugesetzt, so sieht man die Abwesenheit von Chlor im Mineral.

Im Kölbchen erhitzt decrepitirt das farblose und undurchsichtige Mineral stark, blättert sich auf und wird weiss und undurchsichtig genau wie Gyps, giebt Wasser ab, wodurch es sich sofort von Lanarkit und Leadhillit unterscheiden lässt. Versuche im Thermostat zeigen, dass der Maxit bis 100° nur Spuren hygroskopischen Wassers verliert, die er in feuchter Luft sofort wieder aufnimmt

Digitized by Google

und dass das Constitutionswasser unter genannter Zersetzung der Substanz dieselbe erst zwischen 250 und 290° plötzlich verlässt, während die Kohlensäure erst durch höhere Temperatur und zwar vollständig nur durch stärkere Rothgluth ausgetrieben werden kann, denn schwächer erhitztes Mineral braust mehr oder weniger noch mit Säuren.

Durch stärkere Erhitzung, als der Austritt des Wassers erfordert, wird das Mineral gelb, aber beim Erkalten wieder weiss. Am äussersten Rande einer gewöhnlichen Spiritusflamme schmilzt es rasch und ruhig, beinahe so leicht als Antimonglanz (Sb_2S_3) [bekanntlich nach v. Kobell der leichteste Schmelzbarkeitsgrad unter den Mineralien] zu einer in der Hitze rothen, dann gelben, in der Kälte fast weissen Kugel, die beim Erkalten krystallinisch wird, wohl aus Bleisulphat und Bleioxyd (Glätte) besteht, keine Kohlensäure mehr enthält und wie das ursprüngliche Mineral zu Säuren sich verhält nur ohne Brausen.

Vor dem Löthrohr in der Reductionsflamme auf Kohle behandelt, giebt es ein weiches, abfärbendes, sehr leichtflüssiges, buntangelaufenes Korn von Blei und gelben Bleibeschlag, mit Soda ebenso behandelt dasselbe und starke Hepar.

Die quantitative Analyse wurde nun in der Weise ausgeführt, dass zur Schonung von dem seltenen Mineral alle Bestimmungen mit noch nicht ganz 0,5 Grm. Substanz hinter einander gemacht wurden:

1) Kleine, im Vacuum von Luft befreite Splitter hatten im Pyknometer bei 19° bestimmt ein Volumgewicht von 6,874 p.C.

2) Die Luftfeuchtigkeit bei 100° im Thermostat ausgetrieben, betrug nur 0,099 p.C.

3) Wasser- und Kohlensäure-Gehalt wurde durch starkes Rothglühen der lufttrocknen Substanz in wasser- und kohlensäurefreiem Luftstrome zusammen durch Gewichtsverlust indirect und jeder für sich in Chlorcalcium- und

Digitized by Google

Kalilauge-Rohr direct bestimmt. Beide Ermittelungen stimmten sehr gut, denn:

Gewichtsverlust der geglühten Substanz	= 9,966 p.C.	
Wassergehalt incl. Luftfeuchtigkeit ad 2.	= 1,965 „	= 10,046 p.C.
Kohlensäuregehalt	= 8,081 „	
also Differenz	= 0,080 p.C.	

4) In dem Glührückstande wurde zuerst die Schwefelsäure durch Barium-Acetat, dann durch Schwefelwasserstoff das Blei gefällt und letzteres als Schwefelblei nach der Methode von H. Rose bestimmt:

Bleioxyd	= 81,875 p.C.
Schwefelsäure	= 7,960 „

In einer anderen Portion von 0,1779 Grm. ungeglühten Minerals wurde der umgekehrte Weg eingeschlagen, d. h. erst das Schwefelblei und dann das Bariumsulphat gefällt und bestimmt:

Bleioxyd	= 81,923 p.C.
Schwefelsäure	= 8,319 „

Im Mittel ergab also die Analyse:

Luftfeuchtigkeit	= 0,099	=	—
H_2O	= 1,866	=	1,866
CO_2	= 8,081 oder	=	8,082
SO_3	= 8,139	=	8,140
PbO	= 81,899	=	81,912
	100,084		100,000.

Daraus berechnen sich:

I. das Molekularverhältniss,

II. die Sauerstoffmengen,

III. das Sauerstoffverhältniss, III^b abgekürzt,

IV. die theoretische Zusammensetzung in Procenten,

V. die Differenzen zwischen der gefundenen und berechneten (IV.) Zusammensetzung.

	I.	II.	III.	III^b	IV.	V.
H_2O	10,35	1,658	5	5	1,838	+ 0,028
CO_2	18,37	5,878	17,72	18	8,081	+ 0,001
SO_3	10,18	4,884	14,73	15	8,163	— 0,023
PbO	36,73	5,877	17,72	18	81,918	— 0,006.

Digitized by Google

Diese geringe Differenz (V), das einfache Molekular- und Sauerstoff-Verhältniss sprechen für die Richtigkeit der Analyse.

Daraus kann man nur folgende alte Constitutionsformel heraus bringen:

$$5\,(PbO.SO_3) + 9\,(PbO.CO_2) + 4\,PbO.5\,HO$$

also eine Molekularverbindung von 31 p.C. Bleisulphat, 49 p.C. Bleicarbonat und 20 p.C. von einem für sich noch nicht bekannten Bleihydroxyd, welches ebenfalls dem Bleioxyd PbO entspricht wie das bekannte Bleihydroxyd $Pb_3H_2O_4$ (vergl. A. Geuther, Lehrbuch der Chemie. Jena 1870. S. 472).

Die Elementarzusammensetzung A. und das Atomverhältniss B. ist:

		A.	B.
$\overset{I}{H}$	=	0,208	0,208
$\overset{IV}{C}$	=	2,204	0,184
$\overset{II}{S}$	=	3,256	0,101
$\overset{II}{Pb}$	=	76,035	0,367
$\overset{II}{O}$	=	18,297	1,143
		100,000	

also die empirische Formel:

$$\overset{I}{H}_{10}\overset{II}{Pb}_{18}\overset{IV}{C}_9\overset{II}{S}_5\overset{II}{O}_{56}$$

Dieses Bleisalz entspräche also einer Säure: $\overset{I}{H}_{46}\overset{IV}{C}_9\overset{II}{S}_5\overset{II}{O}_{56}$, oder einer Verbindung von

9 Mol.	normaler Kohlensäure	H_4CO_4	$= H_{36}C_9O_{36}$
und 5 „	Schwefelsäure	H_2SO_4	$= H_{10}S_5O_{20}$
			$H_{46}C_9S_5O_{56}$,

in welcher 36 Atome Wasserstoff durch 18 Blei substituirt wären etwa zu dem Bleisalze:

Digitized by Google

9 Mol. $^{18}/_{18}\overset{II}{Pb_2}{}^{6}/_{18}\overset{I}{H_4}\overset{IV}{C}\overset{II}{O_4}$ Bleihydrocarbonat $= \overset{II}{Pb_{13}}\overset{I}{H_{10}}\overset{IV}{C_9}\overset{II}{O_{36}}$

5 „ $PbSO_4$ Bleisulphat $= \overset{II}{Pb_5}\ \overset{II}{S_5}\ \overset{II}{O_{20}}$

$\overset{II}{Pb_{18}}H_{10}C_9S_5O_{56}$

Dagegen haben die dem Maxit am nächsten stehenden Bleisalze folgende Zusammensetzung:

1) Leadhillit $= Pb_4C_3SO_{13}$ entspr. einer Säureverbindung $H_8C_3SO_{13}$ d. h.

3 Mol. Kohlensäuremonohydrat H_2CO_3 (72,45 p.C. $PbCO_3$)
und 1 „ Schwefelsäure H_2SO_4 (27,55 „ $PbSO_4$)

2) Lanarkit $= Pb_2CSO_7$ entsprechend H_4CSO_7 d. h.

1 Mol. Kohlensäuremonohydrat H_2CO_3 (47 p.C. $PbCO_3$)
2 „ Schwefelsäure H_2SO_4 (53 „ $PbSO_4$)

3) Caledonit $= Pb_5CuC_3S_3O_{21}$ entsprechend $H_{12}\ C_3S_3O_{21}$ d. h.

3 Mol. Kohlensäuremonohydrat H_2CO_3 (32,8 p.C. $PbCO_3$; 11,4 „ $CuCO_3$)
3 „ Schwefelsäure H_2SO_4 (55,8 „ $PbSO_4$)

Das neue Mineral fand sich bisher noch nicht in ausgebildeten Krystallen, sondern nur als derbe, krystallinische, krummblätterige Aggregate mit einer ausgezeichneten Spaltungsrichtung, auf der die spitze Bisectrix senkrecht steht. Die Spaltbarkeit und das optische Verhalten verweisen das Mineral in das rhombische oder zweigliedrige Krystallsystem. Ausser dieser sehr vollkommenen Hauptspaltbarkeit mit diamantartigem Perlmutterglanz und Newton'schen Farbenringen auf den Spaltlamellen scheinen noch versteckte Spaltbarkeiten vorhanden zu sein. Das Mineral ist negativ optisch zweiaxig mit sehr kleinem Axenwinkel und starkem Brechungsvermögen wie alle natürlichen Bleisalze. Dispersion $\varrho < v$: Bruch muschelig oder splitterig; Härte 2,5—3 d. h. zwischen Kaliglimmer und Kalkspath; wenig spröde; farblos; durchsichtig bis

Digitized by Google

durchscheinend durch Sprünge; fettartiger Diamantglanz wie Weissbleierz auf der Bruchfläche. Die physikalischen Eigenschaften sind demnach dieselben als die des Leadhillit und deshalb beide nur chemisch zu unterscheiden, besonders durch den Wassergehalt des Maxit, der den Untersuchenden einer quantitativen Analyse überhebt.

Aachen, den 22. Juni 1872.

Ueber Kohlenoxysulfid;

von

F. Salomon.

Im Nachfolgenden theile ich einige Versuche mit, welche in der Absicht angestellt wurden, zu prüfen, ob die vom Prof. Kolbe ausgesprochene Vermuthung von der Existenz zweier isomerer Kohlenoxysulfide[1]) durch die Erfahrung unterstützt wird.

Wenn zwei verschiedene Kohlenoxysulfide existiren, so ist zu erwarten, dass dieselben bei Einwirkung auf die nämlichen Körper unter gleichen Verhältnissen verschiedene Producte liefern. So müssten aus den beiden isomeren Kohlenoxysulfiden mit alkoholischer Kalilauge voraussichtlich zwei isomere Producte entstehen, im Sinne folgender Gleichungen:

$$\underbrace{(CO)S}_{\text{Kohlenoxysulfid.}} + C_2H_5OK = (CO)\begin{matrix}OC_2H_5\\SK\end{matrix} \text{ oder } (CO)\begin{matrix}SC_2H_5\\OK\end{matrix}$$

$$\underbrace{(CS)O}_{\text{Kohlenoxysulfid.}} + C_2H_5OK = (CS)\begin{matrix}OC_2H_5\\OK\end{matrix}$$

Dieser Voraussetzung gemäss habe ich zuerst das von Bender[2]) durch Einleiten des aus Rhodankalium mit

[1]) Vgl. dies Journ. [2] **4**, 381.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **148**, 138.

Digitized by Google

Schwefelsäure entstehenden Kohlenoxysulfids in weingeistige Kalilösung erhaltene äthylmonosulfocarbonsaure Kali dargestellt, und dieses mit dem von Debus[1]) aus Xanthogensäureäther durch Zersetzung mit weingeistiger Kalilösung erhaltenen Verbindung verglichen, welche letztere man wohl nach der Formel: $CS\begin{cases}OC_2H_5\\OK\end{cases}$ zusammengesetzt betrachten darf:

$$\underbrace{(CS)\begin{matrix}OC_2H_5\\SO_2H_5\end{matrix}}_{\text{Xanthogensäure-äther.}} + KOH = \underbrace{(CS)\begin{matrix}OC_2H_5\\OK\end{matrix}}_{\text{äthylmonosulfo-carbonsaures Kali.}} + \underbrace{C_2H_5SH}_{\text{Mercaptan.}}$$

Hätte das aus Schwefelcyankalium mit Schwefelsäure dargestelltc Kohlenoxysulfid die in der Formel (CO)S sich aussprechende Zusammensetzung, d. h. wäre dasselbe die Verbindung von Schwefel mit dem Kohlensäureradikal, so könnte man erwarten, dass jenes Bender'sche Salz etwa so zusammengesetzt ist, wie die Formel: $(CO)\begin{matrix}OC_2H_5\\SK\end{matrix}$ aussagt.

Bender selbst hält beide Verbindungen für identisch, obgleich seine Beobachtungen über einige Reactionen der von ihm dargestellten Verbindung mit den von Debus gemachten Angaben über die aus Xanthogenäther gewonnene Substanz nicht ganz übereinstimmen.

Ich habe nun durch genau vergleichende Versuche mich überzeugt, dass beide Körper durchaus identisch und dass die Beobachtungen Bender's, so weit sie nicht mit denen von Debus zusammenfallen, richtig, letztere dagegen zu corrigiren sind. Auch die mikroskopische Untersuchung liess keine Verschiedenheiten wahrnehmen. Als ich die Lösungen der beiden Salze von gleicher Concentration mit denselben Agentien versetzte, und die Niederschläge neben einander betrachtete, konnte ich nicht den geringsten Unterschied erkennen[2]).

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **75**, 128.

[2]) 1) Quecksilberchlorid, zu der wässrigen Lösung der beiden Salze gesetzt, erzeugte auf der Oberfläche eine weisse Trübung, welche beim Umrühren sofort verschwand, und erst nach weiterem Zusatz des ersteren

Digitized by Google

Auch in höherer Temperatur erleiden beide die gleiche Zersetzung; beide beginnen sich bei 170° zu färben, und zerfallen dann in Schwefeläthyl, Kohlenoxysulfid und kohlensaures Kali.

Debus, welcher das Kohlenoxysulfid noch nicht kannte, führt an, dass seine Verbindung durch verdünnte Säuren in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Alkohol und das betreffende Kalisalz zersetzt werde, während Bender diese Reaction ganz übergeht.

Meine in diesem Sinne angestellten vergleichenden Versuche haben ergeben, dass beide Verbindungen, mit verdünnter Salzsäure versetzt, sofort in Kohlenoxysulfid, Alkohol und Chlorkalium zerfallen:

$$(CS)\begin{matrix}OC_2H_5\\OK\end{matrix} + HCl = CSO + C_2H_5OH + KCl.$$

Das bei diesem Process auftretende Kohlenoxysulfid ist, nachdem man es durch Waschen mit etwas Wasser von der Salzsäure befreit hat, völlig rein.

Wäre das Bender'sche Salz nach der Formel: $CO\begin{cases}SC_2H_5\\OK\end{cases}$ zusammengesetzt, d. h. enthielte dasselbe das Kohlensäureradikal CO, so dürfte man erwarten, dass es mit Salzsäure in Kohlensäure, Mercaptan und Chlorkalium zerfiele.

Daraus, dass jene beiden Salze identisch sind, folgt weiter, dass, wenn überhaupt zwei isomere Kohlenoxysulfide existiren, das durch Zersetzung des Rhodankaliums mit Schwefelsäure entstehende Kohlenoxysulfid eine solche Zusammensetzung hat, wie die Formel (CS)O ausspricht.

---

bestehen blieb. Waren die Lösungen nicht zu verdünnt, so erstarrten dieselben beim längeren Stehen, schneller beim starken Umrühren mit einem Glasstabe zu einem Krystallbrei. Unter dem Mikroskop erwies sich die Trübung durch feine Oeltröpfchen hervorgebracht, welche beim Reiben sich in ein Aggregat concentrisch gruppirter Nadeln verwandelten.

2) Schwefelsaures Kupfer brachte gleichfalls zuerst eine durch zahlreiche Oeltröpfchen entstandene milchige Trübung hervor, welche sich beim Reiben zu einer gelben harzigen Masse vereinigten.

Digitized by Google

Es schien mir für die Entscheidung der Frage, ob zwei isomere Kohlenoxysulfide existiren, wichtig, dasselbe nach einer anderen Methode und aus anderem Material darzustellen, um sein Verhalten gegen alkoholische Kalilauge zu prüfen.

Schon Than[1]) giebt in seiner ersten Abhandlung über Kohlenoxysulfid an, dass beim Durchleiten von Kohlenoxyd und Schwefelgas durch eine schwach glühende Porcellanröhre, Kohlenoxysulfid in grosser Menge entstehe, fügt jedoch hinzu, dass man auf diese Weise sehr unreines, mit viel Kohlenoxyd vermischtes Gas erhalte, was sich durch die leichte Zerlegbarkeit des Kohlenoxysulfids in seinen Componenten bei höherer Temperatur erkläre.

Ich habe den Than'schen Versuch in der Weise abgeändert, dass ich Kohlenoxyd durch eine in einem gewöhnlichen Verbrennungsofen liegende Glasröhre von schwer schmelzbaren Glase leitete, in derem hinteren Ende Schwefelstücke lagen. Der vordere Theil derselben mündete in eine mit lockerer Baumwolle gefüllte Vorlage, aus deren Tubulus ein weites Gasleitungsrohr direkt in eine Flasche mit weingeistiger Kalilauge führte.

Nachdem der Apparat mit Kohlenoxyd gefüllt war, wurde der Schwefel und zugleich die Röhre so stark erhitzt, dass die Verdichtung des in dem langsamen durchgehenden Strome von Kohlenoxyd unverändert gebliebenen Schwefeldampfes erst in der Vorlage erfolgen konnte.

Die Bildung des Kohlenoxysulfids ging rasch von Statten, so dass nach Verlauf von etwa 10 Minuten die alkoholische Kalilauge in der Vorlage zu einem Krystallbrei erstarrt war, und deshalb neue Kaliflüssigkeit vorgelegt werden musste.

Die abgepressten und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigten Krystalle waren schön weisse lange Nadeln, im Ansehen der von Debus und von Bender dargestellten Verbindung durchaus ähnlich. Die Kaliumbestimmung gab 27,4 p.C. Kalium; die Formel $(CS)\begin{matrix}OC_2H_5\\OK\end{matrix}$ verlangt 27,1 p.C.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 5, 237.

Digitized by Google

Auch stimmen die Reactionen dieser Verbindung, ihr Verhalten in höherer Temperatur und ihr Verhalten gegen Salzsäure, so vollkommen mit denen obiger Salze von Debus und Bender überein, dass ich nicht anstehe, sie alle drei für identisch zu halten.

Ich fasse das Ergebniss vorstehender Versuche in folgende Sätze zusammen:

1) Die von Debus aus Xanthogensäureäther und die von Bender aus Kohlenoxysulfid und alkoholischer Kalilauge dargestellten Salze sind identisch und nach der Formel: $(CS)\begin{matrix}OC_2H_5\\OK\end{matrix}$ zusammengesetzt zu betrachten.

2) Durch Zersetzung des letzteren Salzes mit Salzsäure entsteht reines Kohlenoxysulfid, und es lässt sich daher aus Kohlenoxyd und Schwefel indirect leicht reines Kohlenoxysulfid gewinnen dadurch, dass man das rohe noch mit Kohlenoxyd gemischte Kohlenoxysulfid durch alkoholische Kalilauge absorbiren lässt und die krystallisirte Verbindung mit Salzsäure behandelt.

3) Der Annahme von der Existenz zweier isomerer Kohlenoxysulfide sind die angestellten Versuche nicht günstig.

Ich setze die dahin zielenden Versuche fort, und werde über das Ergebniss derselben demnächst weiter berichten.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, 30. Juni 1872.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google

Erklärung.

In der „zur Abwehr" überschriebenen, kürzlich erschienenen Beilage zur zweiten Auflage seines Buches „über die Natur der Cometen" theilt Professor Zöllner mit, dass einer seiner Collegen den Geheimerath Helmholtz in Berlin über mich in einer grösseren Gesellschaft habe äussern hören: man wisse, dass ich hinter dem Zöllner'schen Buche stecke, und Zöllner nur vorgeschoben sei.

Ich habe hiervon Veranlassung genommen, Geh. Rath Helmholtz schriftlich zu bitten, mir offen zu sagen, ob jene von dem mir unbekannten Gewährsmann des Prof. Zöllner gemachte Mittheilung auf Wahrheit beruhe, und im bejahenden Falle, was zu der Supposition, dass ich bei dem Zöllner'schen Buche in irgend einer Weise betheiligt sei, überhaupt Veranlassung gegeben haben möge.

Aus dem verbindlichen, aber meine Frage nicht unumwunden beantwortenden Schreiben des Geh. Rath Helmholtz, sowie aus inzwischen erhaltenen anderweitigen Mittheilungen entnehme ich, dass man, wovon ich bisher keine Ahnung gehabt, und was ich nicht für möglich gehalten haben würde, in Berliner Kreisen in der That sich der Annahme zuneigt, ich möge wenigstens einem Theile des Zöllner'schen Buches nicht ganz fremd sein.

Digitized by Google

Namhafte Gelehrte in und ausserhalb Deutschlands werden mir das Zeugniss geben, dass ich mit meinen Ansichten und Urtheilen nicht hinter dem Berge halte, auch nicht Andere vorschiebe, um meiner Meinung deutlichen Ausdruck zu geben.

Mich sonst zu vornehm dünkend, von Berliner Klatsch Notiz zu nehmen, bestimmt mich in diesem speciellen Falle die Rücksicht auf meinen langjährigen werthen Freund Hofmann, eine Ausnahme zu machen.

Ich glaube, es würde Hofmann selbst unlieb sein, wollte ich schweigen und dadurch Andere im Zweifel lassen, ob nicht Hofmann den angeblich von Helmholtz über mich ausgesprochenen Verdacht theile.

Ich kenne Hofmann viel zu gut, um zu glauben, dass dieser Verdacht jemals in ihm aufgestiegen sei, und beschränke mich deshalb darauf, hier auszusprechen, dass ich von Zöllner's Buch über die Natur der Cometen zum ersten Male etwa vierzehn Tage vor dessen Erscheinen von einem Dritten gesprächsweise eine flüchtige Mittheilung und von dem Inhalte desselben die erste Kenntniss erhalten habe, als ich das mir von Prof. Zöllner geschenkte Exemplar durchblätterte.

Leipzig, den 3. Juli 1872.

Dr. **H. Kolbe.**

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google